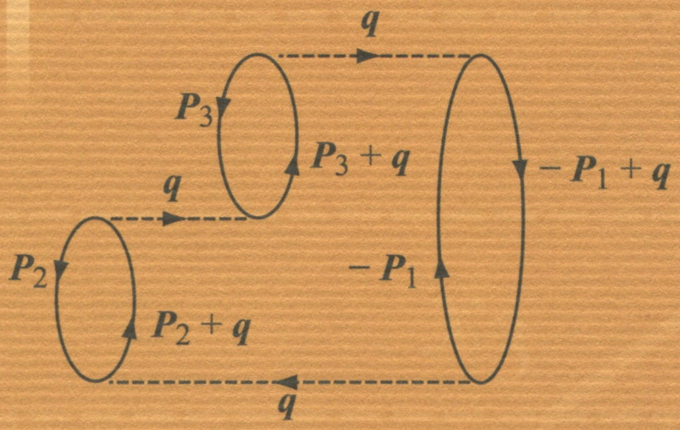
SPRINGER UNIVERSITY TEXTBOOKS

Statistical Mechanics

ファインマン統計力学

R.P.ファインマン 著
西川恭治 監訳



丸善出版



本書の著者ファインマン．ノーベル物理学賞受賞に際して撮影された写真(1965年)
Courtesy of the Archives, California Institute of Technology.

ファインマン統計力学

R.P.ファインマン 著
西川恭治 監訳

丸 善 出 版

編者序文

Addison-Wesley の *Frontiers in Physics* シリーズは，1961 年以来，物理学における最もエキサイティングで活発な領域について，一流の物理学者が，正規の概説論文やモノグラフの作成に手間隙かけることなく，自らの見解を一貫したやり方で伝達することを可能にしてきた．実際，40 年近くにわたって，本シリーズは教育的な明快さとともに，形式張らないスタイルと内容であることを旨としてきた．時とともに，これらの非公式な解説書も，扱っている最先端の題目がしだいに物理学の中心をなす知識として統合されるにつれ，教科書やモノグラフのようなより正規のものにその地位を譲り，読者の関心も遠のくであろうと予想された．しかし，本シリーズの多くはそうはならなかった．そのうちの多くは要求に応じて出版され続け，また，その他の巻も，本質的な価値の高さゆえ，絶版にしないように物理業界からの強い要請があった．

Advanced Book Classics シリーズはこの要望に応えるために企画された．このシリーズはこれら，興味の尽きない主題についての独自性のある解説書を引き続き提供するため，*Frontiers in Physics* とその姉妹シリーズである *Lecture Notes and Supplements in Physics* の本の出版を継続する．また，かなりの部数が出版されているので，この古典シリーズは比較的安い価格で入手可能となっている．

このリチャード・ファインマンの統計力学に関する講義ノートは，およそ 25 年前に最初に出版された．他のファインマンの講義と同様，この講義においても，物理学に対する深い洞察力と，これを理解するための斬新で独創性

のあるアプローチ，そして全体にわたり，あのリチャード・ファインマン特有の教育学上の妙技が反映されている．統計力学を教える，あるいは学ぶことに関心がある人全てにとって，本書は興味深いものであるだろう．統計力学の基本概念に関する簡潔で洗練された入門に加え，この講義ノートにはポーラロンの理論から液体ヘリウムの理論にまでいたる，ファインマンがなした多くの独創的でかつ深遠な凝縮系物理学への貢献のいくつかについての解説が含まれている．

デーヴィッド・パインズ
アーバナ，イリノイ州
1997 年 12 月

謝　辞

本書は，1961 年にヒューズ・リサーチ・ラボラトリーズ (Hughes Research Laboratories) 後援の下に行われた一連の講義をもとにしている．講義ノートのほとんどは R. Kikuchi（菊池良一）と H.A. Feiveson がとった．

他に 1 つかあるいはそれ以上の講義に対しノートをとったのは，F.L. Vernon, Jr., W.R. Graham, Jr., R.W. Hellwarth, D.P. Devor, J.R. Christman, R.N. Byrne, J.L. Emmett である．

講義ノートは，Jacob Shaham 博士が編集し，また彼は索引も作成した．

目 次

第1章　統計力学の基礎

1.1　分配関数

統計力学の基本原理は以下のとおりである．

ある平衡系が，N 個のとりうる状態のうちその1つの状態をとるとき，系がエネルギー E_n の状態を占める確率は $(1/Q)e^{-E_n/kT}$ である．ここで，

$$Q = \sum_{n=1}^{N} e^{-E_n/kT}$$

であり，k はボルツマン (Boltzmann) 定数，T は温度である．Q を**分配関数**と呼ぶ．

エネルギー E_i の状態を $|i\rangle$，ある物理的観測量（オブザーバブル）に対応する量子力学的演算子を A とすると，そのオブザーバブルの期待値は，

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{|i\rangle} \langle i|A|i\rangle e^{-E_i/kT}$$

である．

この基本法則は統計力学の頂上であり，統計力学に関する全ての問題は，この頂上から滑り降りるか —— この原理は様々な場合に適用される ——，あるいは，この基本法則が導かれ，熱平衡状態や温度 T の概念が明確になる地点へ登っていくか，のどちらかである．本書では頂上を目指すことから始める．

系がある「温度」を持つ熱浴と非常に弱く接しており，その接し方は不明確であるか，または詳細には知られていなくても，接触が長い間続いていて，

全ての「速い」現象がすでに起こっており,「遅い」現象はまだ起こっていないとき，その系は**熱平衡状態**にあるという.

例えば，熱浴中の容器に閉じ込められた気体は，いつかは容器の壁を腐食する．しかし腐食は比較的遅く進行するため，壁がかなり腐食される前に，気体は熱平衡状態に達するであろう.

同じエネルギー $E_r = E_s$ を持った，系の異なる 2 つの状態を考える．このとき，系が状態 r と s を占める確率は互いに等しい．というのは，系が状態 r にあるとすれば，ごくわずかな摂動により，s のような基本的に同じエネルギーを持つ別の状態に遷移し，逆に状態 s にあるとしてもまた同じことがいえるからである．系は長い間熱浴と接したままなので，同じエネルギーの状態が生ずる確率は同じであると考えてよい．逆に，異なるエネルギーの状態は，異なる確率で生ずると考えられるだろう.

同じエネルギーの 2 つの状態は同じ確率で生ずるので，その確率は系のエネルギー E だけの関数 $P = P(E)$ である.

いま，大きな熱浴 H と接している平衡系 S を考える（図 1.1）．我々は，平衡系の振る舞いは熱浴の性質によらないことを経験上知っているので，熱浴は極端に大きく，その全エネルギー E も十分大きいと仮定してよい．また熱浴がとりうるエネルギー準位もほとんど連続的であると仮定できる.

熱浴のエネルギー準位を H_i で表そう．これらの準位はほとんど連続的に

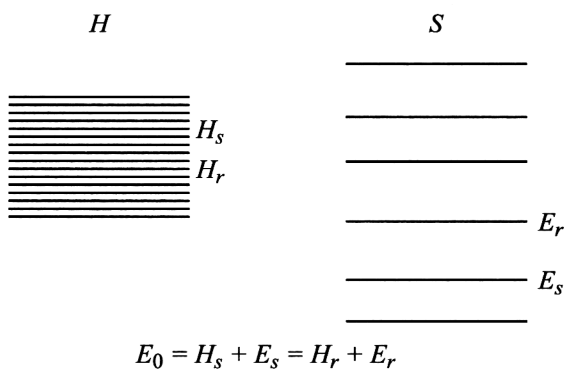


図 1.1　系 S と熱浴 H のエネルギー準位.

分布している．系 S のエネルギー準位を E_j とすれば，全ての i, j に対して $H_i \gg E_j$ である．熱浴 H と系 S を合わせたものは新しい系 T と考えることができ，T もまた熱平衡状態にある．

全系 T はある決まったエネルギーを持つが，厳密に一定なわけではない（熱浴が外界と接しているためである）．そこで全系のエネルギーは $E_0 \pm \Delta$ の範囲のどこかにあると考えられる．Δ が十分小さいのなら，熱浴の状態も $H_i \pm \Delta$ の範囲にあると考えられる．$\eta(H_r)$ を，エネルギー H_r 近傍における単位エネルギー幅あたりの，熱浴 H の状態数としよう．

系 S がエネルギー E_r の状態を占める確率 $P(E_r)$ は，S がそのエネルギーを持つ状態数に比例する．つまり $P(E_r)$ は，全系 T のエネルギーが $E_0 \pm \Delta$ の範囲にあるような H の状態数，$\eta(E_0 - E_r)\,2\Delta$ に比例する．したがって，

$$\frac{P(E_r)}{P(E_{r'})} = \frac{\eta(E_0 - E_r)}{\eta(E_0 - E_{r'})} = e^{\log\eta(E_0 - E_r) - \log\eta(E_0 - E_{r'})}$$

である．$E_r \ll E_0$ であったことを思い出そう．$(d/dE)\log\eta(E) = \beta(E)$ が，考えているエネルギー範囲で，ほぼ定数であるなら[1]，

$$\frac{P(E_r)}{P(E_{r'})} = e^{-\beta(E_r - E_{r'})}$$

とできるので，

1 ［原注］ここでは，確率を決める系のエネルギースペクトルが，考えている範囲で，特に特徴的なエネルギーを持たず，ほとんど連続的であることが，基本的な前提となっている．このような系では，エネルギーの基準はどこにとってもよいので，ε_1 と ε_2 を 2 つのエネルギー，ε をある定数，$f(\varepsilon)$ を確率とすると，

$$\frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_2)} = \frac{f(\varepsilon_1 + \varepsilon)}{f(\varepsilon_2 + \varepsilon)}$$

でなければならない．

$$f(\varepsilon) = g(\varepsilon - \varepsilon_2)$$

で g を定義すると，

$$g(\varepsilon)g(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = g(0)g(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon)$$

を得る．これは（一意的に）解けて，

$$g(\varepsilon) = g(0)e^{-\beta\varepsilon} \quad (\beta\text{は定数})$$

となる．すなわち，

$$\frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_2)} = e^{-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

である．

$$P(E_r) \propto e^{-\beta E_r}$$

である．規格化すると $P(E_i) = (1/Q)e^{-\beta E_i}$, $Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$ となる．

以上で，基本法則がかなり妥当なものであることが示された．しかし $\beta(E)$ が定数であることを疑問に感じる読者のために，いくつかの例を考えよう．

最初に，熱浴が N 個の独立な調和振動子からなるとする．このとき熱浴のエネルギーは，

$$F = \sum_{i=1}^{N} n_i \hbar\omega_i$$

で与えられる．ここで n_i は非常に大きいとし，零点エネルギーは無視した．F より小さいエネルギーの状態数はいくつだろうか？ $N = 2$ の場合の様子を図 1.2 に示す．

$N = 2$ の場合，F より小さいエネルギーの状態数は三角形の面積に比例し，一般の N の場合は，F が大きいとき，明らかに F^N に比例する．つまり，単位エネルギー幅あたりの状態数は $\eta(F) \propto (d/dF)F^N \propto F^{N-1}$ となるので，

$$\log\eta(F) = (\text{定数}) + (N-1)\log F$$

であり，また $E_r \ll E_0$ より，

$$\frac{d\log\eta(F)}{dF} = \frac{N-1}{F} \approx \frac{N-1}{E_0}$$

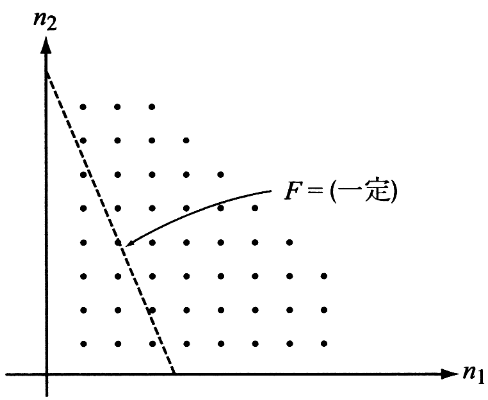


図 1.2　F より小さいエネルギーを持つ，2 つの独立な調和振動子の状態．

となる．N が大きい場合は，W を振動子 1 個あたりのエネルギーとして，

$$\beta = \frac{1}{W}$$

となる．

逆に式

$$\frac{P(E_r)}{P(E_{r'})} = \frac{\eta(E_0 - E_r)}{\eta(E_0 - E_{r'})}$$

に戻り直接 N を代入すると，

$$\frac{\eta(E_0 - E_r)}{\eta(E_0 - E_{r'})} = \frac{(E_0 - E_r)^{N-1}}{(E_0 - E_{r'})^{N-1}} = \frac{(1 - E_r/NW)^{N-1}}{(1 - E_{r'}/NW)^{N-1}} \underset{N\to\infty}{\longrightarrow} \frac{e^{-E_r/W}}{e^{-E_{r'}/W}}$$

となる[2]．

このようにして，先の方法で得られた同じ β の表式を得る．

次の例として，箱の中の N 粒子からなる熱浴の場合を考える．このときのエネルギーは，

$$F = \frac{P_{x_1}^2 + P_{y_1}^2 + P_{z_1}^2}{2m} + \frac{P_{x_2}^2 + P_{y_2}^2 + P_{z_2}^2}{2m} + \cdots + \frac{P_{x_N}^2 + P_{y_N}^2 + P_{z_N}^2}{2m}$$

で与えられる．周期的境界条件を仮定すると，L を箱の一辺の長さとして，

$$P_x = \frac{2\pi\hbar(\text{整数})}{L} = \frac{2n_x\pi\hbar}{L}$$

より，

$$F = \frac{2\pi^2\hbar^2}{L^2m}\left[n_{x_1}^2 + n_{y_1}^2 + n_{z_1}^2 + n_{x_2}^2 + \cdots + n_{z_N}^2\right]$$

となる．n が 2 個の場合は，図 1.3 を用いて β を計算できる．F より小さいエネルギーの状態数は，半径 $\sqrt{F(L^2m/2\pi^2\hbar^2)}$ の円の面積におおよそ等しい．N 個の粒子に対しては $3N$ 次元の超球を考えると，F より小さいエネルギーの状態数は $(\sqrt{F})^{3N}$ に比例する．これから，β はおおよそ定数であり，1 粒子あたりのエネルギーを W として，$1/\left(\frac{2}{3}W\right)$ に等しいことが分かる．

独立した 2 つの系 S_A, S_B を考え，とりうるエネルギー準位をそれぞれ A_i,

---

[2] ［原注］**問題**　W が N によらないのはなぜか？

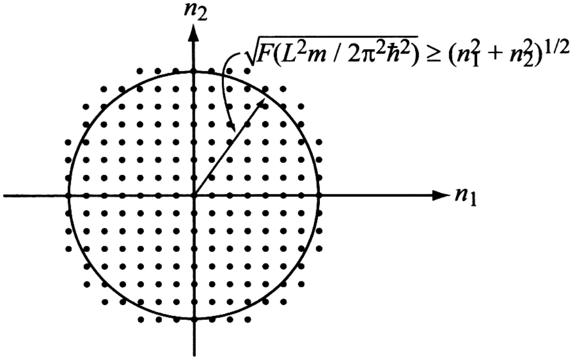


図 1.3　F より小さいエネルギーを持つ状態数は，図に示す円の面積におおよそ等しい．

B_j とする．系 S_A がエネルギー A_i の状態を占める確率は，

$$P_A(A_i) = \frac{e^{-\beta A_i}}{\sum_i e^{-\beta A_i}}$$

である．いま2つの系 S_A と S_B を軽く接触させ，全エネルギー $T_k = A_i + B_j$ を持つ結合系 $S_T = S_A + S_B$ を考える．このとき，

$$P_T(T_k) = P_T(A_i + B_j) = \frac{e^{-\beta_T(A_i+B_j)}}{\sum_{ij} e^{-\beta_T(A_i+B_j)}}$$
$$= \frac{e^{-\beta_T A_i}}{\sum_i e^{-\beta_T A_i}} \frac{e^{-\beta_T B_j}}{\sum_j e^{-\beta_T B_j}}$$

である．系 S_A がエネルギー A_i の状態にあるような結合系 S_T の確率は，

$$P_T(A_i) = \sum_j \left[\frac{e^{-\beta_T A_i}}{\sum_i e^{-\beta_T A_i}}\right] \frac{e^{-\beta_T B_j}}{\sum_j e^{-\beta_T B_j}} = \frac{e^{-\beta_T A_i}}{\sum_i e^{-\beta_T A_i}} = P_A(A_i)$$

であり，同様に，

$$P_T(B_j) = \frac{e^{-\beta_T B_j}}{\sum_j e^{-\beta_T B_j}} = P_B(B_j)$$

となる．

これから，2つの系が軽く接触しているとき，平衡状態において両者は同じ β を持つことが分かる．温度が β と同じような性質を持っており，実際，

$\beta = 1/kT$ として温度が定義される．ここで k はボルツマン定数である[3]．

統計力学の基本原理から，

$$Q = \sum_n e^{-E_n/kT}$$

が分かれば，全ての熱力学的性質を求めることができる．ヘルムホルツ (Helmholtz) の自由エネルギー F を，

$$Q = \sum_n e^{-E_n/kT} \equiv e^{-F/kT} \tag{1.1}$$

で定義すると，

$$F = -kT\log Q = -kT\log\left(\sum_n e^{-E_n/kT}\right) \tag{1.2}$$

である．またエントロピー S を，

$$S \equiv -k\sum_n P_n \log P_n \tag{1.3}$$

で定義する．ここで，

---

[3] ［原注］さらにエネルギースペクトルが，$\varepsilon \to \beta\varepsilon$ としたとき相対的に一定となるような状態密度，つまり，

$$n(\beta\varepsilon) = n(\varepsilon)q(\beta) \tag{$*$}$$

を満たすような状態密度 $n(\varepsilon)$ を持つと仮定する．このとき $U(\beta) = C/\beta$（式 (1.7)）となり，C は通常の（全）熱容量であると分かる．そうすると

$$\frac{C_1}{\beta_1} + \frac{C_2}{\beta_2} = \frac{C_1 + C_2}{\beta}$$

であり，これは（実験的に）よく知られた式である．

式 $(*)$ は一意解

$$n(\varepsilon) = A\varepsilon^n$$

を持つ．これはまさに，微視的集団に対する $n(\varepsilon)$ の表式である（4, 5 ページを見よ）．

また式 (1.7) より，

$$\frac{dU}{d\beta} = -\frac{1}{2Q^2}\sum_{nm}(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2 e^{-\beta(\varepsilon_n + \varepsilon_m)} < 0$$

であることが容易に分かるので，U は β の減少関数である．異なる β $(\beta_1 < \beta_2)$ を持つ 2 つの系を結合させたとしよう．結合後，系は，

$$U_1(\beta_1) + U_2(\beta_2) = U_1(\beta) + U_2(\beta)$$

に従って，共通の β を持つであろう．ここで，$\beta_1 < \beta < \beta_2$ で，U は β の減少関数なので，エネルギーは，小さい β の集団から大きい β の集団へ流れる．これは温度に対する我々の直感的な認識とも合っている．

$$P_n = \frac{1}{Q} e^{-E_n/kT} \tag{1.4}$$

である．式 (1.2) より，

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -k \sum_n \left[\frac{1}{Q} e^{-E_n/kT} \left\{-\frac{E_n}{kT} - \log Q\right\}\right] = S, \tag{1.5}$$

$$P = (\text{圧力}) = -\sum_n P_n \frac{\partial E_n}{\partial V} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{1.6}$$

であることが分かる．V は体積である．また平均エネルギー U は[4]，

$$U = \frac{1}{Q} \sum_n E_n e^{-E_n/kT} \tag{1.7}$$

で与えられるが，一方，

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \sum_n E_n e^{-E_n/kT}$$

なので，

$$U = \frac{kT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial(1/T)} \frac{F}{T} \tag{1.8}$$

となる．$S = -(\partial F/\partial T)_V$ より，$U = F + TS$ である．また比熱 C_v は，

$$\begin{aligned} C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial T}\left(T\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T} - T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \\ &= -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \end{aligned} \tag{1.9}$$

となる．圧力の性質について，より明確な認識を得るために，考えられる別の定義を検討しよう．系のハミルトニアン H は系の体積に依存し $H = H(V)$ と書ける．このとき，圧力演算子を $P_{OP} = -\partial H/\partial V$ とすることができ，

$$P = \frac{1}{Q} \sum_i \langle i|P_{OP}|i\rangle e^{-E_i/kT}$$

である．この定義は，

$$\left\langle i\left|\frac{\partial H}{\partial V}\right|i\right\rangle = \frac{\partial E_i}{\partial V}$$

4 ［訳注］いうまでもなく熱平均で，U は内部エネルギーである．

であれば，式 (1.6) の定義と等価である．一方，$H' = H(V')$ とし，H の i 番目の固有ベクトル $|i\rangle$ に対応する H' の固有ベクトルを $|i'\rangle$ とすると，

$$\frac{\partial E_i}{\partial V} = \lim_{V' \to V} \frac{E_{i'}(V') - E_i(V)}{V' - V} = \lim_{V' \to V} \frac{\langle i'|H'|i'\rangle - \langle i|H|i\rangle}{V' - V}$$

である．

$H' = H + (H' - H)$ より，$H' - H \approx 0$ のとき 1 次摂動論が適用できて，$\langle i'|H'|i'\rangle \approx \langle i|H|i\rangle + \langle i|H' - H|i\rangle$ である．このとき，

$$\frac{\partial E_i}{\partial V} = \lim_{V' \to V} \frac{\langle i|H' - H|i\rangle}{V' - V} = \left\langle i \left| \frac{\partial H}{\partial V} \right| i \right\rangle$$

となり，2 つの定義は等価となる．

H は系の体積だけでなく形状の関数であってもよいので，圧力の定義は，体積がどのような形状で変化するのか，にも依存するかもしれない．一般に，任意のパラメーター α に対し，

$$F_\alpha = \frac{1}{Q} \sum_i \left(-\frac{\partial E_i}{\partial \alpha} \right) e^{-E_i(\alpha)/kT}$$

により表される力 F_α が存在し，

$$\frac{\partial E_i}{\partial \alpha} = \left\langle i \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| i \right\rangle$$

と書くことができる[5]．

圧力の 3 つめの定義は，

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} U(V, S)$$

である．この定義が前の 2 つと等価なことは，式 $U = F + TS$ から，容易に確かめられるだろう．

式 $S = -(\partial F/\partial T)_V$ は，F が定義されている平衡状態においてのみ成り立つ．平衡状態から外れると，S は常に時間とともに増加する．これを見るために，時間に依存した摂動論により，

$$\frac{dP_m}{dt} = \sum_n \left(|V_{mn}|^2 P_n - |V_{nm}|^2 P_m \right)$$

---

5 ［訳注］この式はヘルマン (Hellmann)–ファインマン (Feynman) の定理，あるいは単にファインマンの定理と呼ばれる．

であることに注意しよう．ここで，$|V_{mn}|^2$ は状態 n から状態 m への単位時間あたりの遷移確率であり，$|V_{nm}|^2 = |V_{mn}|^2$ である．

$$\sum_m \frac{dP_m}{dt} = \frac{d}{dt}\sum_m P_m = \frac{dP}{dt} = 0$$

より，

$$\frac{dS}{dt} = -k\sum_m \left(\frac{dP_m}{dt} + \log P_m \frac{dP_m}{dt}\right) = -k\sum_m \frac{dP_m}{dt}\log P_m$$

であり，これから，

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt} &= -k\sum_{mn} |V_{nm}|^2 (P_n - P_m)\log P_m \\ &= -\frac{k}{2}\sum_{mn} |V_{nm}|^2 (P_n - P_m)(\log P_m - \log P_n)\end{aligned}$$

となる．$P_n - P_m$ の符号は $(\log P_m - \log P_n)$ の符号と逆なので，和の中の項は全て負となり，$dS/dt > 0$ を得る．

計算を始める前に，1つの系が，いくつかの互いに独立な部分系からなり，$E_{\text{total}} = E_n = \sum_i E_{n_i} = \sum_i$(部分系のエネルギー) で表されるとき，

$$\begin{aligned}F &= -kT\log Q = -kT\log\sum_n e^{-\beta E_n} = -kT\log\sum_{n_1,n_2,\ldots} e^{-\beta\sum_i E_{n_i}} \\ &= -kT\log\prod_i\left(\sum_{n_i} e^{-\beta E_{n_i}}\right) = -kT\sum_i\left[\log\sum_{n_i} e^{-\beta E_{n_i}}\right] = \sum_i F_i\end{aligned}$$

となることを注意しておく．全系の自由エネルギーは，互いに相互作用のない部分系の自由エネルギーの和となる．

1.2　調和振動子

熱平衡状態にある調和振動子系を考える．振動子系の分配関数 Q，自由エネルギー F，平均エネルギー U は以下のように求めることができる．振動子は互いに相互作用せず，熱浴とだけ相互作用しているものとする．各々の振動子は独立なので，i 番目の振動子の F_i を求めることができれば，振動子の数を M とするとき，

$$F = \sum_{i=1}^{M} F_i$$

である．

$$Q_i = \sum_n e^{-E_n^i/kT} \tag{1.10}$$

に，調和振動子の量子力学から得られる

$$E_n^i = \hbar\omega_i \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{1.11}$$

を用いると，

$$Q_i = \sum_n e^{-\hbar\omega_i(n+1/2)/kT} = \frac{e^{-\hbar\omega_i/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}}$$
$$\left[\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}} = 1 + e^{-\hbar\omega_i/kT} + e^{-2\hbar\omega_i/kT} + \cdots\right] \tag{1.12}$$

となる．これから，

$$F_i = -kT \log Q_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + kT \log\left(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}\right), \tag{1.13}$$

$U_i =$ (熱平衡状態にある振動子 1 個の平均エネルギー)

$$= \frac{1}{Q_i} \sum_n E_n^i e^{-E_n^i/kT} = \frac{\partial}{\partial(1/T)} \frac{F_i}{T} \tag{1.14}$$

$$= \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i e^{-\hbar\omega_i/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}} = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}, \tag{1.15}$$

$$F = \sum_i F_i = \sum_i \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} + kT \log\left(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}\right)\right], \tag{1.16}$$

$$U = \sum_i U_i = \sum_i \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}\right]$$

が得られる．

習慣により n_i の平均 $\boldsymbol{n}_i$ を，

$$U_i = \left(\boldsymbol{n}_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_i$$

で定義すると，

$$\boldsymbol{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}$$

である．

4–5 ページで述べた例に戻ると，十分高温の場合（同じことだが U が大きい場合），確かに U によらず，

$$W \approx U_i \approx kT = 1/\beta$$

となっていることが分かる．

$\hbar\omega_i \gg kT$ のとき，($\hbar\omega_i/2$ の項を別にすれば）i 番目の振動子の F への寄与は無視できることに注意しよう．低温では，高周波モードは「凍結」しており，比熱には寄与しない．

1.3　黒体放射

黒体放射を扱う際の我々の視点は以下のとおりである．空洞（黒体）中には，極めて多くの振動モードが存在する．単位体積，単位角周波数領域あたりのモード数は，古典論的な考察から求められる．ただし，各々のモードは，$\hbar\omega/2$ の項を無視することを除いて，独立の量子論的な調和振動子として振る舞う．すなわち $E_n = n\hbar\omega$ である．

$\hbar\omega/2$ の項は，無限個のモードが存在するとき，無限大のエネルギーを与えるので除外したい．このときのハミルトニアンは，

$$H_i = \frac{1}{2}\left(P_i^2 + \omega_i^2 q_i^2\right) - \frac{\hbar\omega_i}{2}$$

である．

以上の仮定の下，単位体積，単位角周波数領域あたりのエネルギーの表式を求めることができる．

まず，単位体積，単位角周波数（または波数）領域あたりのモード数を求めよう．

長さが a, b, c の巨大な箱を考え，箱の境界において波が周期的であるとする．このとき，

$$\frac{1}{\lambda_x} = (x \text{ 方向における単位長さあたりの波の数}),$$
$$\frac{a}{\lambda_x} = (x \text{ 方向における箱の中の波の数})$$

なので，周期的境界条件より，

$$\frac{a}{\lambda_x} = n_x = (\text{整数})$$

でなければならない．

$k_x = 2\pi/\lambda_x$ とすると，

$$\frac{ak_x}{2\pi} = n_x$$

であり，同様に，

$$\frac{bk_y}{2\pi} = n_y, \qquad \frac{ck_z}{2\pi} = n_z$$

なので，

$$\frac{a\,dk_x}{2\pi} = dn_x, \qquad \frac{b\,dk_y}{2\pi} = dn_y, \qquad \frac{c\,dk_z}{2\pi} = dn_z,$$

$$d^3\boldsymbol{n} = dn_x dn_y dn_z = (abc)\frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} = (abc)\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}$$

となる．

各々の $\boldsymbol{k}$ に対し，2 つの偏光成分があるので，波数が $\boldsymbol{k}$ と $\boldsymbol{k}+d\boldsymbol{k}$ の間にあるモード数は，単位体積あたり，

$$\frac{2\,d^3\boldsymbol{n}}{(abc)} = \frac{2\,d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}$$

である．

ここで c を光速とすれば $\omega = kc$ である．またモード数が非常に多いので，$\boldsymbol{k}$ に関する和は積分

$$\frac{F}{V} = \iiint k_b T \log\left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega(k)}{k_b T}\right]\right)\frac{2\,d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \tag{1.17}$$

でおきかえられる[6]（$\hbar\omega/2$ の項を除外していることを思い出そう）．

対称性から，

$$\frac{F}{V} = 2\int k_b T \log\left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega(k)}{k_b T}\right]\right)\frac{4\pi k^2\,dk}{(2\pi)^3},$$

$$\frac{U}{V} = 2\int \frac{\hbar\omega(k)\exp\left[-\hbar\omega(k)/k_b T\right]}{1 - \exp\left[-\hbar\omega(k)/k_b T\right]}\frac{4\pi k^2\,dk}{(2\pi)^3} \tag{1.18}$$

---

[6] ［訳注］波数 k とまぎらわしいため，式 (1.19) までボルツマン定数が k_b で表されている．今後も k_b で表されることがある．

である.

$x=\hbar\omega(k)/k_bT=\hbar kc/k_bT$ とおくと,

$$\begin{aligned}\frac{U}{V}&=\frac{8\pi}{(2\pi)^3}\frac{(k_bT)^4}{\hbar^3c^3}\int_0^\infty\frac{e^{-x}}{1-e^{-x}}x^3\,dx\\&=\frac{\pi^2(k_bT)^4}{15\hbar^3c^3}=\sigma T^4,\\\sigma&=\frac{\pi^2k_b^4}{15\hbar^3c^3}\end{aligned}\tag{1.19}$$

と求められる.

これらの結果は, $\hbar\omega$ を $h\nu$ でおきかえることで, よりなじみのある形にまとめることができる.

波数が k と $k+dk$ に間にある単位体積あたりのモード数は, $k=2\pi\nu/c$ より,

$$2\cdot\frac{4\pi k^2\,dk}{(2\pi)^3}=\frac{k^2\,dk}{\pi^2}=\frac{8\pi\nu^2\,d\nu}{c^3}$$

である. 振動数 ν の振動子1個の平均エネルギーは, $h\nu/(e^{h\nu/kT}-1)$ で与えられるので, 振動数が ν と $\nu+d\nu$ の間の単位体積あたりのエネルギーは,

$$U_\nu\,d\nu=\frac{dU}{V}=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu\,d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\tag{1.20}$$

である.

これは**プランク (Planck) の放射法則**であり, 式 (1.18) で与えられるものと同じである. また,

$$\int U_\nu\,d\nu=\sigma T^4$$

は**シュテファン (Stefan)–ボルツマンの放射法則**である[7].

十分高温に対しては $(kT\gg h\nu)$,

$$U_\nu\,d\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu\,d\nu}{1+(h\nu/kT)-1}=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT\,d\nu\tag{1.21}$$

となる. これが**レイリー (Rayleigh)–ジーンズ (Jeans) の放射法則**である.

[7] ［訳注］σ をシュテファン–ボルツマン定数と呼ぶ.

$F^* = F/V$, $U^* = U/V$ とすると，

$$C_v = \frac{\partial U^*}{\partial T} = 4\sigma T^3$$

は，容器と熱平衡状態にある光子気体の熱容量である．

1 個の振動子（あるいはモード）が，第 N 準位に励起しているとき，すなわち $E = \hbar\omega_i N$ のとき，エネルギー $\hbar\omega_i$ の光子が N 個あるという．光子は，1 つのモードの励起の度合いとして定義されるので，光子の置換を新しい状態と考えることはできない．すなわち，光子は区別できない．このことは量子統計の基礎であり，後の節でとり上げる．

1.4　固体中の振動

この節では固体の比熱を求めよう．比熱の表式にいたる過程で，他の数多くの場合にも適用できる，重要な結果が導かれる．中でも，結晶の基準モードの計算は最も重要である．

以下の手順で計算を行う．

1. 固体を原子が配列する結晶格子とみなし，個々の原子は調和振動子のように振る舞っていると考える．当然これらの振動子は結合している．

2. 系の基準モードを求める．(AN) を結晶中の原子数とすると，系の自由度と同じ $3(AN)$ 個の基準モードが存在する．これらのモードは，独立した量子論的振動子として振る舞う．

3. 与えられたモードに対して自由エネルギー F を計算する．

4. F から，C_v や他の求めたい熱力学量を計算する．F が求まれば，ただちに系の全エネルギー U が計算できる．以下の導出では，いつものようにまず F を求める代わりに，U から直接 C_v を計算する．

表示方法

単位格子あたり A 個の原子からなる結晶を考える．便宜上，単位格子を，互いに直交する x, y, z 軸に沿って a, b, c の長さを持つ直方体とする．原点をある格子の「中心」にとる．この格子を，3 個の座標を用いて $(0,0,0)$ と表

す．x 軸正の方向にある隣の格子は $(1,0,0)$ で表され，他も同様である．このようにすれば，任意の格子は，ベクトル $\boldsymbol{N}=n_x\boldsymbol{a}+n_y\boldsymbol{b}+n_z\boldsymbol{c}$ で表される．ここで，$\boldsymbol{a}=a\hat{\boldsymbol{i}}$, $\boldsymbol{b}=b\hat{\boldsymbol{j}}$, $\boldsymbol{c}=c\hat{\boldsymbol{k}}$ である．格子あたり A 個の原子がある場合は，これらの原子の位置を記述するために，さらに $3A$ 個の座標が必要である．これら $3A$ 個の座標のうちの1つを α で表す．

$\boldsymbol{N}$ 番目の格子において，原子の平衡点からの変位を $Z_{\alpha,\boldsymbol{N}}$ で表す．

$Z_{\alpha,\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}$ は，$\boldsymbol{N}$ 番目の格子に近接した格子内の1つの原子の変位である．例えば，格子あたり2個の原子，A_1, A_2 があるとすると，$\boldsymbol{N}$ 番目の格子にある A_1 原子の x 方向への変位は $Z_{1,\boldsymbol{N}}$, A_2 原子のそれは $Z_{4,\boldsymbol{N}}$，隣の格子にある A_1 原子のそれは $Z_{1,\boldsymbol{N}+\boldsymbol{1}}$ で表される．ここで，$\boldsymbol{1}=(1,0,0)$ あるいは $(0,1,0)$ あるいは $(0,0,1)$ である．

基準モード

上で述べた表示方法を用いると，全系の運動エネルギー T およびポテンシャルエネルギー V は，

$$T=\frac{1}{2}\sum_{\text{原子, 方向}}\dot{Z}^2_{\alpha,\boldsymbol{N}}=\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\boldsymbol{N}}\dot{Z}^2_{\alpha,\boldsymbol{N}},\tag{1.22}$$

$$\begin{aligned}V=V(0)&+\sum_{\alpha,\boldsymbol{N}}\left(\frac{\partial V}{\partial Z_{\alpha,\boldsymbol{N}}}\right)_{Z=0}Z_{\alpha,\boldsymbol{N}}\\&+\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta,\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z_{\alpha,\boldsymbol{N}}\partial Z_{\beta,\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}}\right)_{Z=0}Z_{\alpha,\boldsymbol{N}}Z_{\beta,\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}+\cdots\end{aligned}\tag{1.23}$$

で与えられる（原子の質量 m は1とするか，Z に含ませておく）．

結晶中の電子は，結晶が振動しているとしても，瞬間瞬間で常にエネルギーが最低になるような配置をとると仮定する．この配置では，$Z_{\alpha,\boldsymbol{N}}=0$ のとき原子核に働く正味の力はゼロなので，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Z_{\alpha,\boldsymbol{N}}}\right)_{Z=0}=0$$

である．定数項 $V(0)$ は得られる結果に何の影響も及ぼさないので落としてよい．

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z_{\alpha,\boldsymbol{N}}\partial Z_{\beta,\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}}\right)_{Z=0}=C^{\boldsymbol{M}}_{\alpha\beta}$$

とすると，$C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}}$ は，2 個の原子の相対位置だけに依存し，それらの絶対位置にはよらない．$C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}} = C_{\beta\alpha}^{-\boldsymbol{M}}$ に注意しよう．

高次項を無視して，

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}} Z_{\alpha,\boldsymbol{N}} Z_{\beta,\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} \tag{1.24}$$

としよう．

低温に対しては，高次項を無視することはそれほど不適切なことではない．というのは，原子間距離は 1 Å のオーダーであるのに対し，室温における振動の振幅は 0.1 Å のオーダーだからである．しかし，この近似が実験をうまく説明できないとしても，それほど驚くべきではない．いま考えているような問題では，一般的なアプローチとしてまず理想的な状況を仮定し，その上でよりよい結果が得られるような補正を見いだしていくのである．

固体中の振動を求めるために用いることになる手法を動機づけるために，連成振動の問題を古典論的に考えてみよう．ハミルトニアンを，

$$H = \sum_i \frac{P_i'^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij}' q_i' q_j'$$

とする．ここで，q_i' は平衡点からの変位座標，$P_i' = M_i \dot{q}_i'$ は運動量，$C_{ij}' = C_{ji}'$ は定数である．定数 M_i を消去するために，

$$q_i = q_i' \sqrt{M_i}, \qquad C_{ij} = \frac{C_{ij}'}{\sqrt{M_i M_j}},$$

$$P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{1}{\sqrt{M_i}} P_i'$$

とおく．ここで L はラグランジアンである．このときハミルトニアンは，

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} q_i q_j \tag{1.25}$$

となる．運動方程式は，

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} = P_i, \qquad \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\sum_j C_{ij} q_j$$

である．これから系の運動を各々固有の角周波数を持つモードに分解しよう．

系全体の運動はこれらのモードの運動の和である．α 番目のモードの運動が，

$$q_i^{(\alpha)} = e^{-i\omega_\alpha t} a_i^{(\alpha)}$$

で表されるような角周波数 ω_α を持つとする．ここで $a_i^{(\alpha)}$ は時間によらない．このとき運動方程式から，

$$\omega_\alpha^2 a_i^{(\alpha)} = \sum_j C_{ij} a_j^{(\alpha)}$$

である．

このようにして，古典論的な連成振動に関する問題は，実対称行列 $\|C_{ij}\|$ の固有値および固有ベクトルを求める問題に帰着した．ω_α を得るためには，特性方程式

$$\det \|C_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}\| = 0 \tag{1.26}$$

を解けばよい．そうすると，得られた固有値 ω_α に対し，(固有ベクトル) $a_i^{(\alpha)}$ が得られる．$a_i^{(\alpha)}$ は，

$$\sum_i a_i^{(\alpha)} a_i^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta}$$

を満たすように選ぶことができる．

q_i に対する一般解は，C_α を任意の定数として，

$$q_i = \sum_\alpha C_\alpha q_i^{(\alpha)}$$

である．$Q_\alpha = C_\alpha e^{-i\omega_\alpha t}$ とおけば，$q_i = \sum_\alpha a_i^{(\alpha)} Q_\alpha$ と表され，これから，

$$\sum_i a_i^{(\beta)} q_i = \sum_{\alpha,i} a_i^{(\beta)} a_i^{(\alpha)} Q_\alpha = \sum_\alpha \delta_{\alpha\beta} Q_\alpha = Q_\beta$$

となる．変数を $Q_\alpha = \sum_i a_i^{(\alpha)} q_i$ にとると，

$$H_\alpha = \frac{1}{2} P_\alpha^2 + \frac{1}{2} \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2$$

として，$H = \sum_\alpha H_\alpha$ が得られ，予想どおり解 $Q_\alpha = C_\alpha e^{-i\omega_\alpha t}$ を持つ．

今度は，連成振動の問題を量子論的に解くことを考えよう．再び，

$$H = \sum_i \frac{P_i'^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij}' q_i' q_j'$$

であるが，このとき，

$$P'_i = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q'_i}$$

である．先と同様に変数変換すると，

$$Q_\alpha = \sum_i a_i^{(\alpha)} q_i = \sum_i a_i^{(\alpha)} \sqrt{M_i} q'_i,$$
$$H = \sum_\alpha H_\alpha$$

を得る．ここで，

$$H_\alpha = -\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial Q_\alpha^2} + \frac{1}{2}\omega_\alpha^2 Q_\alpha^2$$

である．これからただちに，最初のハミルトニアンの固有値 $E = \sum_\alpha \left(N_\alpha + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\alpha$ が得られる．量子論的な連成振動子系の解は，特性方程式

$$0 = \det \|C_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}\| = \det \|C'_{ij}/\sqrt{M_i M_j} - \omega^2 \delta_{ij}\|$$

を解けば，あとは自明である．

$\frac{1}{3}(10^{23})$ 個の原子からなる固体の場合，明らかに $10^{23} \times 10^{23}$ 行列の固有値を求めなければならないが，固体が結晶の場合は，問題をかなり簡単化できる．結晶に対する古典論的なハミルトニアンは，

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\boldsymbol{N}} \dot{Z}_{\alpha,\boldsymbol{N}}^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta,\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}} Z_{\alpha,\boldsymbol{N}} Z_{\beta,\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}$$

で与えられ，古典論的な運動方程式は（$C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}} = C_{\beta\alpha}^{-\boldsymbol{M}}$ を用いて），

$$\ddot{Z}_{\alpha,\boldsymbol{N}} = -\sum_{\beta,\boldsymbol{M}} C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}} Z_{\beta,\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}$$

となる．

あるモードにおいて，結晶内の 1 つの単位格子がある決まった仕方で振動しているとすると，全ての単位格子が様々な位相で，同じように振動していると考えるのが妥当である．そこで，

$$Z_{\alpha,\boldsymbol{N}} = a_\alpha(\boldsymbol{K}) e^{-i\omega t} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}}$$

の形をした解を考えよう．ただし，$\boldsymbol{K}$ は単位格子間の相対位相を表し，$e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}}$

の因子が波の運動を可能にしている．ここで，分散関係 $\omega = \omega(\boldsymbol{K})$ を求めよう．

$$\omega^2 a_\alpha(\boldsymbol{K}) e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}} = \sum_{\beta,\boldsymbol{M}} \left(C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}} a_\beta(\boldsymbol{K}) e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{M}} \right) e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}}$$

において，

$$\gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{K}) = \sum_{\boldsymbol{M}} C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{M}}$$

とおく（$\gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{K})$ がエルミート行列であることに注意．23 ページを見よ）．

このとき，$\omega^2 a_\alpha(\boldsymbol{K}) = \sum_\beta \gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{K}) a_\beta(\boldsymbol{K})$ より，$3A \times 3A$ 行列の特性方程式

$$\det \|\gamma_{\alpha\beta} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}\| = 0 \tag{1.27}$$

を解けばよい．得られる解を，

$$\omega^{(r)}(\boldsymbol{K}) \equiv \omega_{\boldsymbol{K}}^{(r)}$$

と書けば，r は 1 から $3A$ までの値をとる．ある特定のモードに対する運動は，

$$Z_{\alpha,\boldsymbol{N}}^{(r)}(\boldsymbol{K}) = a_\alpha^r(\boldsymbol{K}) e^{-i\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})t} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}}$$

と書くことができ，

$$\sum_\alpha a_\alpha^r(\boldsymbol{K}) a_\alpha^{*r'}(\boldsymbol{K}) = \delta_{rr'}$$

を満たしている．運動の一般解は，

$$Z_{\alpha,\boldsymbol{N}} = \sum_{\boldsymbol{K},r} \frac{C_r(\boldsymbol{K})}{\sqrt{\eta}} a_\alpha^r(\boldsymbol{K}) e^{-i\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})t} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}}$$

と記述でき，ここで，$C_r(\boldsymbol{K})/\sqrt{\eta}$ は任意の定数，η は単位格子の数である．

因子 $1/\sqrt{\eta}$ は後に見やすくするように入れてあるが，これは必ずしも必要ではない．

$Q_r(\boldsymbol{K}) = C_r(\boldsymbol{K}) e^{-i\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})t}$ とおくと，$Q_r(\boldsymbol{K})$ は，ある特定のモードの運動を記述している．

$$Z_{\alpha,\boldsymbol{N}} = \sum_{\boldsymbol{K},r} Q_r(\boldsymbol{K}) a_\alpha^r(\boldsymbol{K}) e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}} (1/\sqrt{\eta}) \tag{1.28}$$

と表されることから,

$$Q_r(\boldsymbol{K}) = \sum_{\alpha,\boldsymbol{N}} Z_{\alpha,\boldsymbol{N}} a_\alpha^{*r}(\boldsymbol{K}) e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}} (1/\sqrt{\eta}) \tag{1.29}$$

が得られ,系のハミルトニアンは,

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\boldsymbol{N}}\left[\dot{Z}_{\alpha,\boldsymbol{N}}^2 + \sum_{\beta,\boldsymbol{M}} C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}} Z_{\alpha,\boldsymbol{N}} Z_{\beta,\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}\right] \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{K},r}\left[|\dot{Q}_r(\boldsymbol{K})|^2 + \omega^{(r)}(\boldsymbol{K})^2 |Q_r(\boldsymbol{K})|^2\right] \end{aligned} \tag{1.30}$$

となる.$Q_r(\boldsymbol{K})$ およびその複素共役を独立変数と考えると,

$$H = \sum_{\boldsymbol{K},r}\left[|\dot{Q}_r(\boldsymbol{K})|^2 + \omega^{(r)}(\boldsymbol{K})^2 |Q_r(\boldsymbol{K})|^2\right] \tag{1.31}$$

から,同じ運動方程式を得る.

1.5 結晶の格子比熱

F を求めるため,全ての可能なモードについて和をとってみよう.

1 つのモードに対しては,$F = kT\log(1 - e^{-\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})/kT})$ である.$\boldsymbol{K}$ はほとんど連続的な値をとり,各々の $\boldsymbol{K}$ に対し,$3A$ 個の $\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})$ が存在する.結晶の体積を V とし,周期的境界条件を課すと,$\boldsymbol{K}$ と $\boldsymbol{K}+d\boldsymbol{K}$ の間には,1 つの r に対し,だいたい $V\,d^3\boldsymbol{K}/(2\pi)^3$ 個のモードが存在する.したがって,

$$\begin{aligned} \frac{F}{V} &= \int_{\boldsymbol{K}}\sum_r\left[\frac{\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})}{2} + kT\log\left(1 - e^{-\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})/kT}\right)\right]\frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3}, \\ d^3\boldsymbol{K} &= dK_x dK_y dK_z \end{aligned} \tag{1.32}$$

である.

ここで,

$$\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\int_{-\pi/b}^{\pi/b}\int_{-\pi/c}^{\pi/c}$$

をまとめて $\int_{\boldsymbol{K}}$ と書いた.積分範囲を $-\pi/a$ から π/a に制限している理由は

次のとおりである．$\boldsymbol{K}$ はもともと因子 $e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}}$ を通じて入っており，$e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}} = e^{iK_x n_x a}e^{iK_y n_y b}e^{iK_z n_z c}$, n_x, n_y, n_z は整数である．一方，

$$e^{i(K_x+2\pi/a)n_x a} = e^{iK_x n_x a}e^{2\pi n_x i} = e^{iK_x n_x a}$$

なので，先の積分範囲を超えたところで，新しいモードを何ももたらさないからである．

ここで，これまで述べてきた方法で計算した結晶の格子比熱が，実験と一致すること，すなわち，高温では $C_v = 3R$ であり，低温では T^3 に比例して $C_v \to 0$ となることを実際に示そう．

ここでは，F ではなくむしろ U を調べてみることにする．まず，最大角周波数 ω_M が存在することに注意しよう．隣り合う2個の原子の振動の位相差は $180°$ を超えることはないので，最小の波長は原子間距離の2倍（それを $2a$ とする）のオーダーになるはずである．したがって最大波数 $K_M \approx 2\pi/2a = \pi/a$ であり，$\omega_M = \omega_M^{(r)}(K_M)$ である．

最初に高温の極限を考える．$kT \gg \hbar\omega_M$ のときは，どのモードもだいたい同じようなエネルギーに励起されている．すなわち，アボガドロ (Avogadro) 数 N 個の原子があるとすると，

$$\begin{aligned} U &= \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} + \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1} \approx \frac{\hbar}{2}\sum_i \omega_i + \sum_i kT \\ &= U_0 + 3NkT = U_0 + 3RT \end{aligned} \tag{1.33}$$

となり，高温に対して $C_v = 3R$ となる． ここでも零点エネルギー U_0 を無視してよいことに注意しよう．

極低温 $(kT \ll \hbar\omega_M)$ のときも，C_v の振る舞いをおおまかに求めることができる．

零点エネルギーを無視すると，$\hbar\omega \gg kT$ のとき，

$$\frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \approx 0$$

なので，高周波モードの U への寄与は非常に小さいことが分かる．また $\boldsymbol{K} = \boldsymbol{0}$ のとき，結晶全体の並進運動から3個のゼロ周波数モードが生ずることも分かる．$\boldsymbol{K}$ が小さいときも，3個の非常に低周波のモードが存在するはずである．これらのモードが，$\boldsymbol{K}$ にどのように依存しているのかを見るために，$\boldsymbol{K}$

が小さいときの $\gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{K})$ について考える．

$$\gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{K}) = \sum_{\boldsymbol{M}} C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{M}}$$

において，$C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}}$ は実数なので，

$$\gamma_{\beta\alpha}^{*}(\boldsymbol{K}) = \sum_{\boldsymbol{M}} C_{\beta\alpha}^{\boldsymbol{M}} e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{M}} = \sum_{\boldsymbol{M}} C_{\beta\alpha}^{-\boldsymbol{M}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{M}} = \gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{K})$$

である．また $\boldsymbol{K}$ は実数なので，$\gamma_{\beta\alpha}^{*}(\boldsymbol{K}) = \gamma_{\beta\alpha}(-\boldsymbol{K})$ より，$\gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{K}) = \gamma_{\beta\alpha}(-\boldsymbol{K})$ である．これから，

$$\begin{aligned} f(\omega^2, \boldsymbol{K}) &= \det \left\| \gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{K}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \right\| = \det \left\| \gamma_{\beta\alpha}(\boldsymbol{K}) - \omega^2 \delta_{\beta\alpha} \right\| \\ &= \det \left\| \gamma_{\alpha\beta}(-\boldsymbol{K}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \right\| = f(\omega^2, -\boldsymbol{K}) \end{aligned}$$

を得る．したがって，f は $\boldsymbol{K}$ の偶関数であるから，

$$\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{K}} \left(\omega^2, \boldsymbol{0}\right) = \boldsymbol{0}$$

である．特性方程式は $\boldsymbol{K} = \boldsymbol{0}$ に対して解 $\omega = 0$ を持たなければならないので，$f(0, \boldsymbol{0}) = 0$ である．したがって特性方程式は，

$$0 = \omega^2 \frac{\partial f}{\partial(\omega^2)} + \frac{1}{2!} \sum_{ij} K_i K_j \left. \frac{\partial^2 f}{\partial K_i \partial K_j} \right|_{\boldsymbol{0}} + (\text{高次項})$$

となり，これから，小さな ω および K に対して，

$$\omega = K \left(- \sum_{ij} \frac{\cos\alpha_i \cos\alpha_j \left. \frac{\partial^2 f}{\partial K_i \partial K_j} \right|_{\boldsymbol{0}}}{2 \partial f / \partial(\omega^2)} \right)^{1/2}$$

を得る．ここで，$\cos\alpha_i$ は $\boldsymbol{K}$ の方向余弦である．

つまり $\omega = KV$ と表され[8]，このときの音速 V は，$\partial^2 f / \partial K_i \partial K_j |_{\boldsymbol{0}}$ の固有値が全て等しくないかぎり $\boldsymbol{K}$ の方向に依存する．しかし，十分低周波のときは，V は角周波数にはよらない．これがデバイ **(Debye) 近似**である．

便宜上，音速が等方的であるとして，$\omega = V_0 K$ とすれば，

$$U = \sum_i \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \right]$$

[8] ［訳注］体積の V と混同しないこと．

$$= \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} + 3V \int_0^{K_M} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3}\, dK, \qquad K = \frac{\omega}{V_0}$$

である．積分の前に係数3をつけているのは，ω が小さいとき，各々の K に対し3個のモードが存在するからである．$\omega_M = V_0 K_M$ とすると，

$$U = U_0 + \frac{3\hbar V}{2\pi^2 V_0^3} \int_0^{\omega_M} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\, d\omega \tag{1.34}$$

となる．(AN) を結晶中の原子数とすると，全モード数は $3(AN)$ に等しいので，

$$3(AN) = 3V \int_0^{K_M} \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} = 3V \int_0^{K_M} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3}\, dK = \frac{VK_M^3}{2\pi^2}$$

が成り立つことから，

$$K_M = (6\pi^2\rho)^{1/3}$$

が得られる．ここで ρ は単位体積あたりの原子数である．

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{\Theta}{T}, \quad \omega = \frac{kTx}{\hbar}, \quad \omega^3\, d\omega = \frac{k^3T^3x^3}{\hbar^3}\frac{kT\, dx}{\hbar}, \quad \Theta_M = \frac{\hbar K_M V_0}{k}$$

とおくと，

$$\frac{U}{V} = \frac{U_0}{V} + \frac{3k^4T^4}{2\pi^2\hbar^3V_0^3} \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = \frac{U_0}{V} + AT^4 \tag{1.35}$$

となる．Θ_M は**デバイ温度**である．これより，

$$C_v = 4AT^3 \tag{1.36}$$

を得る．$T/\Theta \to 0$ のとき，$A \to \pi^2k^4/10\hbar^3V_0^3$ である．このようにして，C_v は低温で T^3 に比例することが分かる．

低温における比熱の T^3 依存性は，次のように考えると，妥当であることがより分かる．角周波数 ω_i のモードのエネルギーへの寄与は，$\hbar\omega_i > kT$ のときは無視でき，一方 $\hbar\omega_i < kT$ のときは kT であると考えられる．

K より小さい波数のモード数は，

$$3V \int_0^K \frac{4\pi k^2}{(2\pi)^3}\, dk = \frac{K^3V}{2\pi^2}$$

である．低温では $K = \omega/V_0$ なので，ω_c より低周波のモード数は，$\omega_c^3 V/2\pi^2V_0^3$

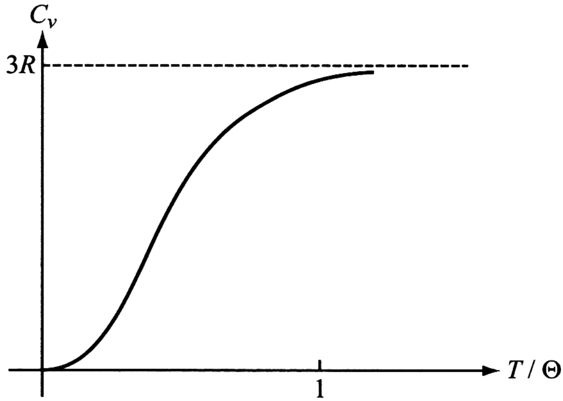


図 1.4 固体の比熱.

である. $\hbar\omega_c = kT$, あるいは, $\omega_c = kT/\hbar$ より,

$$n = (\omega_c\text{より低周波のモード数}) = k^3T^3V/2\pi^2V_0^3\hbar^3$$

となる. したがって, エネルギーは温度 T に対し,

$$\frac{U}{V} = \frac{k^3T^3}{2\pi^2\hbar^3V_0^3}(kT) = \frac{k^4T^4}{2\pi^2\hbar^3V_0^3}$$

のように変化する. このようにして, C_v が T^3 に比例することが分かる. もちろん数因子は正確ではない.

角周波数 ω_i のモードが第 n 準位に励起しているとき, $E_i = \hbar\omega_i\left(n + \frac{1}{2}\right)$ であり, 結晶中に角周波数 ω_i, エネルギー $\hbar\omega_i$ のフォノンが n 個あるという.

図 1.4 に, 固体の比熱の一般的な様子を, 温度の関数として示す.

例 単位格子あたり 1 個の原子からなる立方格子を考える (図 1.5). 個々の原子は調和振動子として振る舞い, ばね定数を K_A (最近接原子間), K_B (第 2 近接原子間) とする. この場合はかなり単純で, $\alpha = 1, 2, 3$ のとき,

$$Z_{1,\boldsymbol{N}} = X_{\boldsymbol{N}}, \qquad Z_{2,\boldsymbol{N}} = Y_{\boldsymbol{N}}, \qquad Z_{3,\boldsymbol{N}} = Z_{\boldsymbol{N}}$$

のように記号を簡単にすることができる. 結晶における各々の K に対する 3 個の固有角周波数を求めるためには, $C_{\alpha\beta}^{\boldsymbol{M}}$ から $\gamma_{\alpha\beta}$ を求めなければならない. 複素座標において,

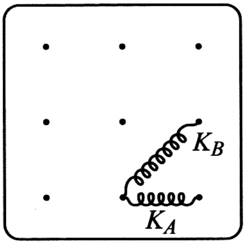


図 1.5　単位格子あたり1個の原子からなる立方格子.

$$V = \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta},$$
$$V_{\alpha\beta} = \sum_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} C^{\boldsymbol{M}}_{\alpha\beta} Z^*_{\alpha,\boldsymbol{N}} Z_{\beta,\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} \tag{1.37}$$

とおく. 例えば,

$$V_{11} = \sum_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} C^{\boldsymbol{M}}_{11} X^*_{\boldsymbol{N}} X_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} \tag{1.37$'$}$$

である. $\boldsymbol{N}$ 番目の原子の平衡点からの変位を $\boldsymbol{X}_{\boldsymbol{N}}$ で表せば, $\boldsymbol{N}$ 番目と $\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}$ 番目の原子の間のばねの歪みから生ずるポテンシャルエネルギーは,

$$\frac{1}{2} K_{\boldsymbol{M}} \left[(\boldsymbol{X}_{\boldsymbol{N}} - \boldsymbol{X}_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}) \cdot \frac{\boldsymbol{M}}{M} \right]^2$$

である. ここで, $\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}$ が $\boldsymbol{N}$ の最近接なら $K_{\boldsymbol{M}} = K_A$, 第2近接なら $K_{\boldsymbol{M}} = K_B$ である.

全ポテンシャルエネルギーを求めるためには, $\boldsymbol{N}$ と $\boldsymbol{M}$ に関して和をとった後に, 各ばねを2度数えていることを考慮して, 2で割る必要がある. しかし複素座標を用いれば, 正しい運動方程式を得るためには V に2を掛けなければならないので, 互いにキャンセルする. このとき,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} K_{\boldsymbol{M}} \left| (\boldsymbol{X}_{\boldsymbol{N}} - \boldsymbol{X}_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}) \cdot \frac{\boldsymbol{M}}{M} \right|^2 \tag{1.38}$$

であり, 例えば,

$$V_{11} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} K_{\boldsymbol{M}} \left| \frac{M_X}{M} \right|^2 \left(X^*_{\boldsymbol{N}} - X^*_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} \right) \left(X_{\boldsymbol{N}} - X_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} \right)$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} K_{\boldsymbol{M}} \left(\frac{M_X}{M}\right)^2$$

$$\times \left[\left(X^*_{\boldsymbol{N}} X_{\boldsymbol{N}} + X^*_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} X_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} \right) - \left(X^*_{\boldsymbol{N}} X_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} + X^*_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} X_{\boldsymbol{N}} \right) \right]$$

$$= \sum_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} K_{\boldsymbol{M}} \left(\frac{M_X}{M}\right)^2 \left[X^*_{\boldsymbol{N}} X_{\boldsymbol{N}} - X^*_{\boldsymbol{N}} X_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} \right] \tag{1.38'}$$

となり，式 (1.37′) と (1.38′) を比較すれば，

$$C^{\boldsymbol{0}}_{11} = \sum_{\boldsymbol{M}} K_{\boldsymbol{M}} \left(\frac{M_X}{M}\right)^2, \qquad C^{\boldsymbol{M}\neq\boldsymbol{0}}_{11} = -K_{\boldsymbol{M}} \left(\frac{M_X}{M}\right)^2 \tag{1.39}$$

であることが分かる．ここで，$\boldsymbol{M} = (\pm 1, 0, 0)$ に対しては $(M_X/M)^2 = 1$，$\boldsymbol{M} = (\pm 1, \pm 1, 0)$ および $\boldsymbol{M} = (\pm 1, 0, \pm 1)$ に対しては $(M_X/M)^2 = 1/2$，その他の最近接，第 2 近接に対しては $(M_X/M)^2 = 0$ である．したがって，

$$C^{\boldsymbol{0}}_{11} = 2K_A + 4K_B, \qquad C^{(\pm 1,0,0)}_{11} = -K_A$$

などとなる．同様に全ての $C^{\boldsymbol{M}}_{\alpha\beta}$ を求めることができて，これから，

$$\gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{K}) = \sum_{\boldsymbol{M}} C^{\boldsymbol{M}}_{\alpha\beta} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{M}}$$

が計算できるので，あとは $\det \|\gamma_{\alpha\beta} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}\| = 0$ を解けばよい．

各々の $\boldsymbol{K}$ に対し，ω は 3 個の解を持つ．このようにして $3N$ 個の解，$\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})$ が得られる．

1.6 メスバウアー (Mössbauer) 効果

励起状態にある自由な原子核が光子を放出して基底状態に遷移するとき，光子のエネルギーは，放出される際に原子核の反跳があるため，励起エネルギーよりも小さい．しかし励起状態の原子核が結晶中にある場合は，励起エネルギーにちょうど等しいエネルギーの光子を有限の確率で放出する．つまり，光子を放出した後の結晶の終状態が，有限の確率で始状態と同じになる．同様に，光子を吸収した後，結晶の状態が変わらない確率も有限である．この効果を**メスバウアー効果**と呼び，結晶の振動モードを用いて議論できる．例えば，絶対零度の場合を考えると，光子を放出する前は結晶の振動状態は基

底状態になければならない．光子の放出後結晶が基底状態のままである確率の表式を求めてみよう．

$\boldsymbol{R}$ を励起原子の位置，$\boldsymbol{P}$ を放出光子の運動量とする．結晶がある終状態にある確率振幅は，ここでははっきりとは示さないが，

$$a = \langle\,終状態\,|Ae^{i\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{R}/\hbar}|\,始状態\,\rangle$$

で与えられると仮定しよう．さらに，結晶の振動状態だけを考え，原子核が他の状態に変わることによって生ずる，どんな効果も無視する．

$\boldsymbol{M}$ 番目の原子が光子を放出するとし，$\boldsymbol{R}_{0,\boldsymbol{M}}$ でその平均位置を，$\boldsymbol{Z}_{\boldsymbol{M}}$ で $\boldsymbol{R}_{0,\boldsymbol{M}}$ からの変位を表す．このとき，$\boldsymbol{M}$ 番目の原子の位置は，

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}_{0,\boldsymbol{M}} + \boldsymbol{Z}_{\boldsymbol{M}}$$

で表される．励起原子の平均位置を原点にとり，$\boldsymbol{R}_{0,\boldsymbol{M}} = \boldsymbol{0}$ とする．

基底状態にある1個の1次元調和振動子は，波動関数

$$\psi = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\omega Q^2/2\hbar}$$

で記述される．ここで Q は，質量が1となるような単位での座標である．基底状態にある結晶の波動関数は，各振動モードの波動関数の積

$$\psi_{結晶} = \prod_{\boldsymbol{K},r}\left(\frac{\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})Q_r(\boldsymbol{K})^2/2\hbar}$$

で書ける．結晶が基底状態に留まっている確率

$$F = C\left|\int\cdots\int \psi^*_{結晶} e^{i\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{Z}_{\boldsymbol{M}}/\hbar}\psi_{結晶}\right|^2 \tag{1.40}$$

を計算しよう．ここで C は $\boldsymbol{P}$ によらない定数である．$\boldsymbol{P}\to\boldsymbol{0}$ のとき $F\to 1$ でなければならない．したがって，定数因子を除いて F を求めることができれば，これから定数因子を容易に決めることができるので，“A” や “$(\omega/\pi\hbar)^{1/4}$” のような因子を無視する．

光子を放出する原子核の変位を $Z_{\alpha,\boldsymbol{M}} = Z_{\alpha,\boldsymbol{0}}$ にとる．簡単のため，光子の運動量の α 成分だけがゼロでないとすれば，

$$F^{1/2} \propto \int\cdots\int\left(\prod_{\boldsymbol{K},r}\exp\left[-\frac{\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})Q_r(\boldsymbol{K})^2}{2\hbar}\right]\right)(\exp\left[iPZ_{\alpha,\boldsymbol{0}}/\hbar\right])$$

$$\times\left(\prod_{\boldsymbol{K}',r'}\exp\left[-\frac{\omega^{(r')}(\boldsymbol{K}')Q_{r'}(\boldsymbol{K}')^2}{2\hbar}\right]\right)\prod_{\boldsymbol{K}'',r''}dQ_{r''}(\boldsymbol{K}'')$$

を計算すればよい.

$$Z_{\alpha,\mathbf{0}}=\sum_{\boldsymbol{K},r}Q_r(\boldsymbol{K})a_\alpha^r(\boldsymbol{K})\frac{1}{\sqrt{\eta}}$$

より,

$$\begin{aligned}F^{1/2}&\propto\prod_{\boldsymbol{K},r}\int\exp\left[-\frac{\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})Q_r(\boldsymbol{K})^2}{\hbar}\right]\\&\qquad\times\exp\left[i\left(\frac{P}{\hbar\sqrt{\eta}}\right)Q_r(\boldsymbol{K})a_\alpha^r(\boldsymbol{K})\right]dQ_r(\boldsymbol{K})\\&\propto\prod_{\boldsymbol{K},r}\exp\left[-\frac{P^2a_\alpha^r(\boldsymbol{K})^2}{4\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})\eta}\right]=\exp\left[-\sum_{\boldsymbol{K},r}\frac{P^2a_\alpha^r(\boldsymbol{K})^2}{4\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})\eta}\right].\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left\langle Z_{\alpha,\boldsymbol{M}}^2\right\rangle&=\left\langle\sum_{\substack{\boldsymbol{K},r\\\boldsymbol{K}',r'}}a_\alpha^r(\boldsymbol{K})a_\alpha^{r'}(\boldsymbol{K}')Q_r(\boldsymbol{K})Q_{r'}(\boldsymbol{K}')e^{i(\boldsymbol{K}+\boldsymbol{K}')\cdot\boldsymbol{M}}\frac{1}{\eta}\right\rangle\\&=\sum_{\boldsymbol{K},r}a_\alpha^r(\boldsymbol{K})^2\left\langle Q_r(\boldsymbol{K})^2\right\rangle\frac{1}{\eta}=\sum_{\boldsymbol{K},r}\frac{\hbar a_\alpha^r(\boldsymbol{K})^2}{2\eta\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})}\end{aligned}$$

に注意すると,

$$F\propto\exp\left[-\left(\frac{P^2}{\hbar^2}\right)\left\langle Z_{\alpha,\boldsymbol{M}}^2\right\rangle\right]$$

と書ける. $P=0$ のとき $F=1$ より,

$$F=\exp\left[-\left(\frac{P^2}{\hbar^2}\right)\left\langle Z_{\alpha,\boldsymbol{M}}^2\right\rangle\right]\tag{1.41}$$

となる.

F の値は有限温度に対しても求めることができる. 結晶の状態を "i" で表すとき,

$$F_i=\left|\langle i|e^{iPZ_{\alpha,\mathbf{0}}/\hbar}|i\rangle\right|^2$$

が計算できれば,

$$F=\frac{1}{Q}\sum_i F_ie^{-E_i/kT}$$

が求められる．$|n\rangle$ を角周波数 $\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})$ の1次元調和振動子の第 n 準位の状態とすれば，

$$F_n e^{-E_n/kT} = \prod_{\boldsymbol{K},r} \left| \langle n| \exp\left[\frac{iP}{\hbar\sqrt{\eta}} Q_r(\boldsymbol{K}) a_\alpha^r(\boldsymbol{K})\right] |n\rangle \right|^2 \exp\left[-\frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})}{kT}\right]$$

となる．η は十分大きいので，

$$\begin{aligned} F_n e^{-E_n/kT} &= \prod_{\boldsymbol{K},r} \left| 1 - \frac{1}{2!}\frac{P^2}{\eta\hbar^2} \left\langle Q_r(\boldsymbol{K})^2 \right\rangle_n a_\alpha^r(\boldsymbol{K})^2 + \cdots \right|^2 \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})}{kT}\right] \\ &\approx \prod_{\boldsymbol{K},r} \left| 1 - \frac{1}{2}\frac{P^2(2n+1)\hbar}{\eta\hbar^2 2\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})} a_\alpha^r(\boldsymbol{K})^2 \right|^2 \exp\left[-\frac{(2n+1)\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})}{2kT}\right] \end{aligned}$$

となり，

$$\begin{aligned} F &\propto \sum_{n=0}^{\infty} \prod_{\boldsymbol{K},r} \left[1 - \frac{P^2(2n+1)}{2\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})\eta\hbar} a_\alpha^r(\boldsymbol{K})^2\right] \exp\left[-\frac{(2n+1)\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})}{2kT}\right] \\ &= \prod_{\boldsymbol{K},r} \sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - \frac{P^2(2n+1)}{2\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})\eta\hbar} a_\alpha^r(\boldsymbol{K})^2\right] \exp\left[-\frac{(2n+1)\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})}{2kT}\right] \\ &\propto \prod_{\boldsymbol{K},r} \left[1 - \frac{P^2}{2\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})\eta\hbar} a_\alpha^r(\boldsymbol{K})^2 \frac{1+e^{-\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})/kT}}{1-e^{-\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})/kT}}\right] \\ &\approx \exp\left[-\sum_{\boldsymbol{K},r} \frac{P^2}{2\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})\eta\hbar} a_\alpha^r(\boldsymbol{K})^2 \frac{1+e^{-\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})/kT}}{1-e^{-\hbar\omega^{(r)}(\boldsymbol{K})/kT}}\right] \end{aligned}$$

と書くことができる．したがって結論として先のように，

$$F = \exp\left[-\left(\frac{P^2}{\hbar^2}\right)\left\langle Z_{\alpha,\boldsymbol{M}}^2\right\rangle\right] \tag{1.41}$$

を得る．

1.7 多粒子系の量子統計

N 個の同一粒子からなる系を考え，粒子間には相互作用がないとする．ある状態が，2 個以上の粒子のいれかえだけを除いて他は全く同じ配置をとっているとき，それらは 1 つの同じ状態であるとみなされる．つまり系の状態は，エネルギー ε_a を持つ粒子数 n_a が与えられれば決まる．

ここでの問題は，$\sum n_a = (\text{一定})$ という条件の下で，分配関数 Q を計算することである．各 n_a に許される値は，

(a) $n_a = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$

ボース (Bose)–アインシュタイン (Einstein) 統計の場合

(b) $n_a = 0, 1$

フェルミ (Fermi)–ディラック (Dirac) 統計の場合

である．

整数スピンの粒子（例えば ^{4}He）はボース–アインシュタイン統計に従い，半整数スピンの粒子（例えば電子）はフェルミ–ディラック統計に従う．ボース粒子は，ある 1 つの状態を任意の数で占めることができる．それに対し，フェルミ粒子は，1 つの状態は多くても 1 個しか占めることができない（パウリ (Pauli) の排他律）．

系の状態は粒子数 n_a の組で記述される．n_a は，2 つの統計に対し各々許される任意の値をとるが，条件 $\sum_a n_a = N$ を満たさなければならない．分配関数は，

$$Q = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \exp\left(-\beta \sum_a n_a \varepsilon_a \right) \tag{1.42}$$

で与えられる．粒子数に何の制限もないとすれば，

$$Q = \prod_a \left(\sum_{n_a} e^{-\beta n_a \varepsilon_a} \right) \tag{1.43}$$

と書くことができ，ボース–アインシュタイン統計の場合は，

$$Q = \prod_a \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_a}} \right)$$

となり，フェルミ–ディラック統計の場合は，

$$Q = \prod_a \left(1 + e^{-\beta\varepsilon_a}\right)$$

となる．残念ながら，式 (1.43) は付帯条件 $\sum_a n_a = N = (一定)$ を考慮していないので正しくない．この条件があるために，Q を求めることはより難しくなる．しかしながら，粒子系を，互いに行き来できる巨大な粒子浴と接している1つの箱と考えれば（図1.6），この制限を回避することができる．

また，全系が，1個の粒子を箱から粒子浴へ移すのにエネルギー μ を要するような統計力学に従うと仮定する[9]．μ はいわゆる電圧安定装置のようなもので調整可能である．例えば金属中の電子の場合，μ はその金属の仕事関数である．通常 μ が大きくなると，箱の中の粒子数の期待値 $\langle N\rangle$ は大きくなる．$\langle N\rangle$ を μ の関数として求めることができれば，原理的に箱の中の粒子数に合わせて μ を設定することができる．

μ が与えられると，箱の中の1粒子のエネルギー準位は ε_a というよりは，むしろ $\varepsilon_a - \mu$ となる．

（箱に適用した）統計力学の基本原理により，気体のエネルギーが $E = \sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)$ である確率は $e^{-\beta E}$ に比例するので，

$$Q^{(\mu)} = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \exp\left(-\beta \sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right) \tag{1.44}$$

となる．和は制限なしでとることができる．これから，どのようにして μ が N

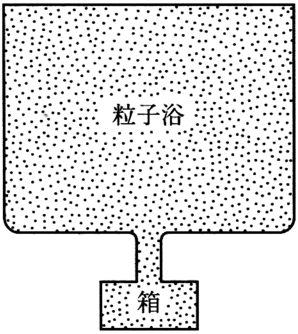


図 1.6　巨大な粒子浴に接した1つの箱と考えられる粒子系.

[9] ［訳注］いうまでもなく μ は化学ポテンシャルである.

から決まり，また熱力学量がどのように $Q^{(\mu)}$ あるいは $g \equiv -(1/\beta)\log Q^{(\mu)}$ に依存するのかを示そう[10].

$$e^{-\beta g} = Q^{(\mu)} = \sum_{n_1,n_2,\dots} \exp\left(-\beta\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right) \tag{1.45}$$

において，$N = \sum_a n_a$ とすると，

$$\begin{aligned}\frac{\partial Q^{(\mu)}}{\partial\mu} &= \sum_{n_1,n_2,\dots} \beta\left(\sum_a n_a\right)\exp\left(-\beta\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right)\\ &= \sum_{n_1,n_2,\dots} \beta N \exp\left(-\beta\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right)\end{aligned} \tag{1.46}$$

である．一方，

$$\langle N\rangle = \frac{1}{Q^{(\mu)}}\sum_{n_1,n_2,\dots} N\exp\left(-\beta\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right) \tag{1.47}$$

なので，

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta Q^{(\mu)}}\frac{\partial Q^{(\mu)}}{\partial\mu} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log Q^{(\mu)} = -\frac{\partial g}{\partial\mu}$$

と書ける．この式は $\langle N\rangle = \langle N(\mu)\rangle$ を与えているので，これを逆に解けば，μ が $\langle N\rangle$ の関数として求まる[11]．同様に $\langle n_a\rangle$ を，ある μ（あるいは $\langle N\rangle$）に対する n_a の平均値とすれば，$\langle n_a\rangle = \partial g/\partial\varepsilon_a$ および $\langle N\rangle = \sum_a \langle n_a\rangle$ である．

状態の確率を計算するために，系のエネルギーが $E = \sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)$ であると仮定した．しかし μ は，系の粒子数に依存する確率を考慮するための，重みの因子を与えるためだけに導入された．圧力を計算するようなことが目的なら，μ を系のエネルギーの一部分とは考えない．エネルギー U および圧力 P は，

$$U = \frac{1}{Q^{(\mu)}}\sum_{n_1,n_2,\dots}\left(\sum_a n_a\varepsilon_a\right)\exp\left(-\beta\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right)$$

---

10 ［訳注］$Q^{(\mu)}$ は大分配関数，g は熱力学ポテンシャルと呼ばれる．

11 ［原注］**問題**　関数

$$f(\mu) = \sum_a \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_a - \mu)} - 1}$$

は多くの $\pm\infty$ 点を持ち，したがって方程式 $f(\mu) = N$ は多くの解を持つ．なぜ，ボース粒子に対し，一意的な化学ポテンシャルについて議論することができるのだろうか？

$$= \frac{\partial(\beta g)}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle , \tag{1.48}$$

$$P = \frac{1}{Q^{(\mu)}} \sum_{n_1, n_2, \ldots} \left(- \frac{\partial}{\partial V} \sum_a n_a \varepsilon_a \right) \exp \left(- \beta \sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right)$$

と表される．μ は独立変数か，あるいは V と $\langle N \rangle$ の関数として扱うことができる．独立変数とみなすのであれば，$g = g(V, \mu)$ であり，

$$P = - \left. \frac{\partial g}{\partial V} \right|_{\mu=(一定)}$$

を得る．一方，μ（と g）を V と $\langle N \rangle$ の関数とみなすのであれば，$g = g[V, \mu(V, \langle N \rangle)]$ であり，

$$- \left. \frac{\partial g}{\partial V} \right|_{\langle N \rangle=(一定)} = P + \langle N \rangle \frac{\partial \mu}{\partial V}$$

となることが容易に示される．また，

$$\left. \frac{\partial g}{\partial \langle N \rangle} \right|_{V=(一定)} = - \langle N \rangle \left. \frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right|_{V=(一定)}$$

である．$F = F(V, \langle N \rangle) = g(V, \mu(V, \langle N \rangle)) + \langle N \rangle \mu(V, \langle N \rangle)$ とみなせば，

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{\langle N \rangle=(一定)}, \qquad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right|_{V=(一定)}$$

となる．また，エントロピー S は，

$$S = -k \sum_{n_1, n_2, \ldots} P_{n_1, n_2, \ldots} \log P_{n_1, n_2, \ldots}$$

で与えられる．ここで，

$$P_{n_1, n_2, \ldots} = \frac{1}{Q^{(\mu)}} \exp \left(- \beta \sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right)$$

である．このとき，

$$S = - \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_{\mu, V=(一定)}$$

となることも容易に示される．以上をまとめると，

$$g = - \frac{1}{\beta} \log Q^{(\mu)} = - \frac{1}{\beta} \log \sum_{n_1, n_2, \ldots} \exp \left(- \beta \sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right), \tag{1.49}$$

$$\langle n_a \rangle = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_a}, \tag{1.50}$$

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial g}{\partial \mu} = \sum_a \langle n_a \rangle, \tag{1.51}$$

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{Q^{(\mu)}} \sum_{n_1, n_2, \ldots} \left(\sum_a n_a \varepsilon_a \right) \exp\left(-\beta \sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right) \\ &= \frac{\partial(\beta g)}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle, \end{aligned} \tag{1.52}$$

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{Q^{(\mu)}} \sum_{n_1, n_2, \ldots} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \sum_a n_a \varepsilon_a \right) \exp\left(-\beta \sum_a n_a (\varepsilon_a - \mu) \right) \\ &= -\left. \frac{\partial g}{\partial V} \right|_{\mu = (\text{一定})}, \end{aligned} \tag{1.53}$$

$$S = -\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_{\mu, V = (\text{一定})} \tag{1.54}$$

となる.

このあと理想ボース気体, 続いて理想フェルミ気体について g が計算できるようになる. その前に必要となるいくつかの積分を計算しておかなければならない.

1.8 積分計算

これから, $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx$ とか, $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx$ の形をした積分を扱うことになる. 少し中断してこれらの積分を計算しよう. 最初に,

$$\begin{aligned} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\, dx \right]^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\, dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}\, dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)}\, dx\, dy = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r\, dr\, d\theta \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} (-2r\, dr)\, d\theta = [\sqrt{\pi}]^2 \end{aligned} \tag{1.55}$$

より,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\, dx = \sqrt{\pi}. \tag{1.56}$$

$y = \sqrt{a}x$ として置換積分することにより,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\, dx = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}\, dy = \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \tag{1.57}$$

式 (1.57) の両辺を a で微分して,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2}\, dx &= -\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{da} e^{-ax^2}\, dx = -\frac{d}{da} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\, dx \\ &= -\frac{d}{da}\sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}}. \end{aligned} \tag{1.58}$$

被積分関数が奇関数なので,

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^3 e^{-ax^2}\, dx = 0. \tag{1.59}$$

式 (1.58) をさらに a で微分して,

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-ax^2}\, dx = -\frac{d}{da} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2}\, dx = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^5}} \tag{1.60}$$

などとなる.

1.9　理想ボース気体

式 (1.45) より,

$$\begin{aligned} e^{-\beta g} &= \sum_{n_1, n_2, \ldots} \exp\left\{-\beta\left[n_1(\varepsilon_1 - \mu) + n_2(\varepsilon_2 - \mu) + \cdots\right]\right\} \\ &= \sum_{n_1} \exp\left[-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)\right] \sum_{n_2} \exp\left[-\beta n_2(\varepsilon_2 - \mu)\right] \cdots \end{aligned} \tag{1.61}$$

である. ボース気体については, $n_a = 0, 1, 2, \ldots$ なので,

$$\sum_{n_i} e^{-\beta n_i(\varepsilon_i - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \tag{1.62}$$

(ボース–アインシュタイン統計)

より,

$$e^{-\beta g} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}, \tag{1.63}$$

$$g = \frac{1}{\beta} \sum_i \log\left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right) \tag{1.64}$$

となる.

箱の中の自由粒子を考えよう. 3 次元運動量空間において $d^3\boldsymbol{p}$ の範囲にあ

る箱の中のモード数は，$s\left(d^3\boldsymbol{p}/(2\pi\hbar)^3\right)V$ である．ここで，V は箱の体積，s はとりうるスピン状態の数である（例えば静止質量がゼロではない粒子の場合スピン 1 に対しては $s=3$，光子のように静止質量がゼロの粒子の場合スピン 1 に対しては $s=2$ である）．エネルギーは，

$$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

である．ここで，離散的なモードを連続的なもので近似する（完全に粒子が自由である場合に相当する）．g に対する和は積分でおきかえられ，

$$g=s\frac{1}{\beta}\int\log\left(1-e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}\right)\frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}V, \tag{1.65}$$

$$\rho=\frac{\langle N\rangle}{V}=-\frac{1}{V}\frac{\partial g}{\partial\mu}=s\int\frac{e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}{1-e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}\frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3} \tag{1.66}$$

となる．計算上 $\alpha=e^{\beta\mu}$, $x^2=\beta p^2/2m$ とおくと，$p^2=2mx^2/\beta$, $dp=(2m/\beta)^{1/2}\,dx$ である．このとき，

$$\frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}\to\frac{4\pi p^2\,dp}{(2\pi\hbar)^3}=\frac{x^2}{2\pi^2\hbar^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}dx$$

となるので，

$$\begin{aligned}\rho&=s\int_0^\infty\frac{e^{-x^2}\alpha}{1-e^{-x^2}\alpha}\left[\frac{x^2}{2\pi^2\hbar^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}\right]dx\\&=s\frac{1}{4\pi^2\hbar^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}\left[\int_{-\infty}^\infty x^2\left\{\alpha e^{-x^2}\,dx+\alpha^2e^{-2x^2}\,dx+\cdots\right\}\right]\\&=s\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\left[\alpha+\frac{\alpha^2}{2^{3/2}}+\frac{\alpha^3}{3^{3/2}}+\cdots\right]\end{aligned} \tag{1.67}$$

となる．ここで，式 (1.58) $\int_{-\infty}^\infty x^2e^{-ax^2}\,dx=\sqrt{\pi/a^3}/2$ を用いた．

$$\zeta_r(\alpha)=\sum_{n=1}^\infty\frac{\alpha^n}{n^r}$$

とおくと，最終的に，

$$\rho=s\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\zeta_{3/2}(\alpha) \tag{1.68}$$

を得る．このようにして，与えられた ρ に対し，式

$$\zeta_{3/2}(\alpha) = \frac{1}{s}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk}\right)^{3/2}\frac{\rho}{T^{3/2}}$$

を解けば,（原理的に）$\alpha = e^{\beta\mu}$ を求めることができる．系の全エネルギーは,

$$\begin{aligned} U &= \frac{\partial(\beta g)}{\partial\beta} + \mu\langle N\rangle \\ &= s\int\left(\frac{p^2}{2m}\right)\frac{e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}{1-e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}V\frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3} \\ &= s\frac{3}{2}kT\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}V\zeta_{5/2}(\alpha) \end{aligned} \tag{1.69}$$

となる．ρ が十分小さい，または T が十分高い，あるいはその両方で $\rho/T^{3/2}$ が十分小さい場合は，$\zeta_{3/2}(\alpha)$，したがって α も非常に小さい．このとき，$\zeta_{3/2}(\alpha) \approx \alpha$, $\zeta_{5/2}(\alpha) \approx \alpha$ より,

$$\frac{\zeta_{5/2}(\alpha)}{\zeta_{3/2}(\alpha)} \approx 1$$

で，$U/V \approx (3/2)kT\rho$ となる．ゆえにこの条件は，古典論的極限を示している．

今度は逆の極限を考えてみよう．ρ を固定して，T を徐々に小さくすれば，$\zeta_{3/2}(\alpha)$ は大きくなり α は1に近づく．$\alpha > 1$ に対して ζ は発散し，$\alpha = 1$ のときは,

$$\begin{aligned} \zeta_{3/2}(1) &= 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \cdots \approx 2.612, \\ \zeta_{5/2}(1) &= 1 + \frac{1}{2^{5/2}} + \frac{1}{3^{5/2}} + \cdots \approx 1.341 \end{aligned}$$

である．

$\alpha = 1$ を満たす温度 T_c をボース–アインシュタイン凝縮の**臨界温度**と呼ぶ[12].

$$\frac{\langle N\rangle}{V} = \rho = s\left(\frac{mkT_c}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}(2.612) \tag{1.70}$$

12 ［訳注］ボース–アインシュタイン凝縮の直接的な観測はレーザー冷却（レーザー光を用い，原子を極低温に冷却および捕捉する技術）を用い，希薄なアルカリ原子ガスに対してなされている．この業績により，エリック・コーネル (Eric Allin Cornell)，カール・ワイマン (Carl Edwin Wieman)，ヴォルフガング・ケターレ (Wolfgang Ketterle) は 2001 年ノーベル物理学賞を受賞した．例えば，日本物理学会編『ボース–アインシュタイン凝縮から高温超伝導へ』日本評論社 (2003) 9 章などを参照せよ．

より，

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk}\left(\frac{\rho/s}{2.612}\right)^{2/3} \tag{1.71}$$

である．ここで疑問が生ずる．なぜこれまで行ってきた考察が T_c で破綻するのだろうか？ その答えは，$T < T_c$ となる低温では，式 (1.64) の和を，式 (1.65) のように積分でおきかえることができないからである．

和を積分で近似する前の g と $\langle N\rangle$ の表式

$$g = \frac{1}{\beta}\sum_i \log\left(1 - e^{-\beta\varepsilon_i}e^{\beta\mu}\right) = \frac{1}{\beta}\sum_i \log\left(1 - e^{-\beta\varepsilon_i}\alpha\right),$$

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial g}{\partial\mu} = \sum_i \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}\alpha}{1 - e^{-\beta\varepsilon_i}\alpha} = \sum_i \frac{1}{\alpha^{-1}e^{\beta\varepsilon_i} - 1} = \sum_i \frac{1}{e^{-\beta\mu}e^{\beta\varepsilon_i} - 1}$$

に戻ってみよう．

α が小さいとき，$e^{-\beta\mu}$ は大きく，最も小さい ε_i の項は，それほど和に寄与しないので，和を積分におきかえることができる．一方，$e^{-\beta\mu}$ が小さいときは，和の最初の離散的な数項が重要になるので，和を積分におきかえることはできないのである．$\langle n_a\rangle$ は正なので，

$$\langle n_a\rangle = \frac{\partial g}{\partial\varepsilon_a} = \frac{1}{e^{-\beta\mu}e^{\beta\varepsilon_a} - 1}$$

より，$(\varepsilon_a - \mu)$ はゼロより大きくなければならない．$\langle N\rangle$ が $T = T_c$ のときの値よりも大きくなるためには，$(\varepsilon_a - \mu)$ はやはり正でなければならないものの，$\langle N\rangle$ の表式において低エネルギーの項が無視できないためには，非常に小さくなければならない．最低準位に縮退がないとすると（すなわち $\varepsilon_0 \neq \varepsilon_1$），十分低温では，

$$\langle n_1\rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1-\mu)} - 1} \ll \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0-\mu)} - 1} = \langle n_0\rangle$$

である．一般性を失うことなく $\varepsilon_0 = 0$ としてよい．そうすると，$\langle n_0\rangle$ が大きいとして，

$$\langle n_0\rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \Rightarrow \mu = -kT\log\left(1 + \frac{1}{\langle n_0\rangle}\right) \approx -\frac{kT}{\langle n_0\rangle}$$

となる．低温では μ はほとんどゼロに近く，ε_0 より大きいエネルギー状態に対しては μ を無視できる．$\langle N - n_0\rangle$ に対する和は積分で近似できて，

$$N_{\text{励起}} = \langle N - n_0 \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i} - 1} \approx sV \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{p^2/2mkT} - 1}$$
$$\approx 2.612 \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} sV = \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

となる．したがって臨界温度は，基底状態を占める粒子数

$$\begin{aligned}\langle n_0 \rangle &= \langle N \rangle - N_{\text{励起}} \\ &= \langle N \rangle \left[1 - (T/T_c)^{3/2}\right]\end{aligned}$$

の割合が，$T < T_c$ で無視できなくなるような温度として定義されていることが分かる．$T < T_c$ のとき，全エネルギーは，

$$\begin{aligned}U &= \frac{3}{2}kTs\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V\zeta_{5/2}(1) = \frac{3}{2}kTN_{\text{励起}}\frac{\zeta_{5/2}(1)}{\zeta_{3/2}(1)} \\ &\approx \frac{3}{2}kTN_{\text{励起}}(0.5134) \\ &= \frac{3}{2}kT(0.5134)\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\langle N \rangle \qquad (1.72)\end{aligned}$$

となるので，十分低温に対しては，$C_v = \partial U/\partial T \propto T^{3/2}$ である．

$T > T_c$ のときは，$\langle N \rangle = \left(mkT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2} \zeta_{3/2}(\alpha)sV$ である．T_c の定義を用いると，$\zeta_{3/2}(\alpha) \simeq 2.612\,(T_c/T)^{3/2}$ が得られる．これより $\langle N \rangle$ と T から α が決まり，

$$U = \frac{3}{2}kT\langle N \rangle \frac{\zeta_{5/2}(\alpha)}{\zeta_{3/2}(\alpha)} \qquad (1.73)$$

が求められる．

T_c 近傍でのボース気体の比熱の振る舞いは，液体ヘリウムのいわゆる「ラムダ点」(λ 点) 近傍でのそれに非常に似ている．図 1.7 を見よ[13]．ある ρ に対しては，T_c と λ 点は互いに非常に近い (λ 点は数 K である)．粒子間相互作用があるので，液体ヘリウムは明らかに理想ボース気体ではない．しかし，λ 転移を説明するためには，多かれ少なかれボース–アインシュタイン凝縮が関わってくるであろう．

---

13 ［原注］転移点における $(\partial C_v/\partial T)_V$ のとびの計算については，L.D. Landau & E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press (1959) の §59 の問題を見よ．
［訳注］邦訳はランダウ，リフシッツ著（小林秋男ほか訳）『理論物理学教程：統計物理学第3版（上）』，岩波書店 (1980) 第 62 節の問題．

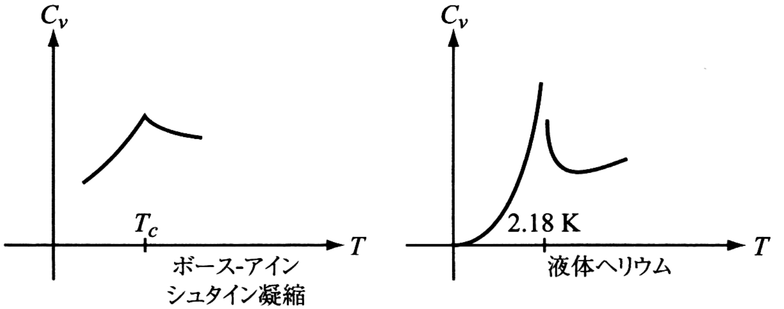


図 1.7　T_c 近傍でのボース気体とラムダ点近傍での液体ヘリウムの比熱の様子の比較.

λ 点近傍の液体ヘリウムの比熱の振る舞いは,

$$C_v \approx \begin{cases} a + b\log|T - T_\lambda| & (T < T_\lambda\text{のとき}) \\ a' + b\log|T - T_\lambda| & (T > T_\lambda\text{のとき}) \end{cases}$$

で与えられる経験式によって，より正確に記述される．この経験式の説明は読者の練習問題として残しておく．説明に成功したときは論文にまとめてほしい！

1.10　理想フェルミ気体

フェルミ気体に関しては，ボース気体の場合と全く同様にして，

$$e^{-\beta g} = \sum_{n_1} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \sum_{n_2} e^{-\beta n_2(\varepsilon_2 - \mu)} \cdots \tag{1.74}$$

まで進めることができる．ただし，$n_1 = 0, 1$, $n_2 = 0, 1$，以下同様である．これより，

$$e^{-\beta g} = \prod_i \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right), \tag{1.75}$$

$$g = -\frac{1}{\beta}\sum_i \log\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right) \tag{1.76}$$

となる．再び和を積分で近似できる．今回は，粒子がかなりの割合で最低エネルギー状態を占める危険性はない．電子気体について考えるとすれば $s = 2$

であり，

$$g = -\frac{1}{\beta}\int \log\left(1 + e^{-\beta(p^2/2m-\mu)}\right)\frac{2\,d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}V, \tag{1.77}$$

$$\rho = \frac{\langle N\rangle}{V} = -\frac{1}{V}\frac{\partial g}{\partial \mu} = \int \frac{e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}{1+e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}\frac{2\,d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{1.78}$$

$$\langle n_a\rangle = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_a} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_a-\mu)}}{1+e^{-\beta(\varepsilon_a-\mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_a-\mu)}+1} \tag{1.79}$$

となる．$T=0, T>0$ に対する $\langle n_a\rangle$ の様子を図 1.8 に示す．$T=0$ では，$\varepsilon_a<\mu$ のとき $\langle n_a\rangle=1$ で，$\varepsilon_a>\mu$ のとき $\langle n_a\rangle=0$ である．$T=0$ における μ を μ_0 とする．つまり $T=0$ では，μ_0 より低いエネルギー状態は全て占められており，μ_0 より高いエネルギー状態は全て空である．μ_0 を**フェルミ・エネルギー**，μ_0/k を**フェルミ温度**と呼ぶ．$\mu_0=p_0^2/2m$ とすると，

$$\rho = \int_0^{p_0} 2\frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3}\,dp = 2\left(\frac{4\pi p_0^3}{3}\right)\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \tag{1.80}$$

である．大抵の「妥当な」μ_0 と T の値に対しては，$\mu_0 \gg kT$ である（例えば Cu の場合 μ_0/k は 82,000 K である）[14]．

$$2\frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3}\,dp = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$

より，エネルギーに関する状態密度は，

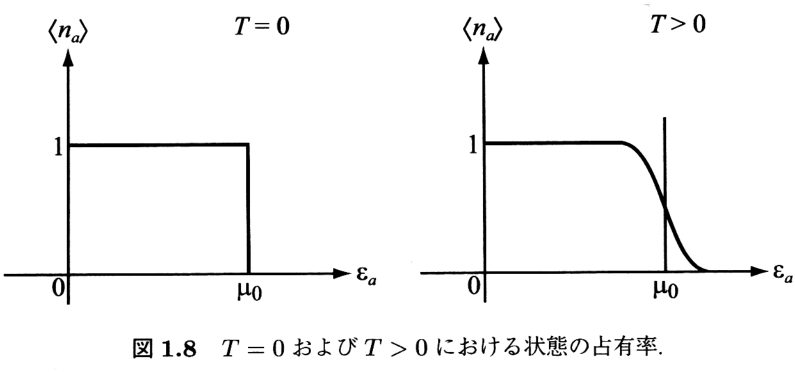


図 1.8　$T=0$ および $T>0$ における状態の占有率．

14 ［原注］また，中性子星のように，非常に物質が凝縮した状態においても，中性子，陽子，電子液体の μ_0/k が $\sim 10^{10}$–10^{11} K であるのに対し，$T\sim 10^8$ K である．

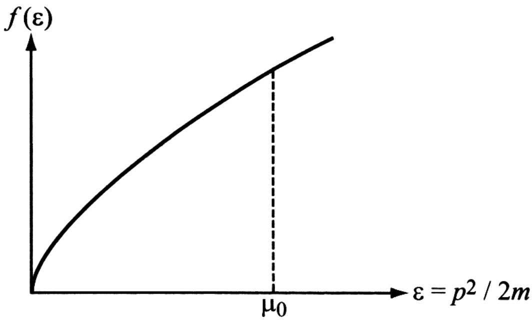


図 1.9 状態密度のエネルギー依存性.

$$f(\varepsilon) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{\varepsilon}$$

となる．この関数を図 1.9 に示す．

エネルギー密度 u は，

$$u \equiv \frac{U}{V} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial(\beta g)}{\partial\beta} + \mu\langle N\rangle\right) = \int\left(\frac{p^2}{2m}\right)\frac{e^{-\beta(p^2/2m-\mu)}}{1+e^{-\beta(p^2/2m-\mu)}}\frac{2\,d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3} \tag{1.81}$$

で与えられ，$T=0$ のとき，

$$\begin{aligned} u_0 &= \int_0^{p_0}\left(\frac{p^2}{2m}\right)2\frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3}\,dp = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}2\frac{1}{2m}\int_0^{p_0}p^4\,dp \\ &= \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}2\frac{1}{2m}\frac{1}{5}p_0^5, \end{aligned} \tag{1.82}$$

$$\frac{u_0}{\rho} = \frac{\left[\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{2m}\frac{2}{5}p_0^5\right]}{\left[\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\frac{2}{3}p_0^3\right]} = \frac{3}{5}\left(\frac{p_0^2}{2m}\right) = \frac{3}{5}\mu_0 \tag{1.83}$$

が得られる．

次に有限温度の場合について考える．$T \neq 0$ のとき，μ や比熱などはどのようになるだろうか？

$$\rho = \frac{\langle N\rangle}{V} = -\frac{1}{V}\frac{\partial g}{\partial\mu} = \int\frac{e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}{1+e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}\frac{2\,d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{1.78}$$

$$u = \int\left(\frac{p^2}{2m}\right)\frac{e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}{1+e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}\frac{2\,d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3} \tag{1.81}$$

において，積分をエネルギー ε を用いて表すと，

$$\varepsilon = p^2/2m, \qquad \sqrt{2m\varepsilon} = p, \qquad dp = \sqrt{m/2\varepsilon}\, d\varepsilon$$

であり，$d^3\boldsymbol{p}$ は $4\pi p^2\, dp = 2\pi(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon$ におきかえられるので，

$$\rho = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon = a\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}, \tag{1.84}$$

$$u = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon = a\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \tag{1.85}$$

となる．ここで，

$$a = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}$$

である．両者の場合に計算しなければならない積分は，

$$I = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$$

であり，ρ に対しては $g(\varepsilon) = a\sqrt{\varepsilon}$, u に対しては $g(\varepsilon) = a\varepsilon^{3/2}$ である．

$$I = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \int_\mu^\infty \frac{g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} + \int_0^\mu g(\varepsilon)\, d\varepsilon - \int_0^\mu \frac{g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$$

において，第 1 項で $x = \beta(\varepsilon-\mu)$，第 3 項で $x = -\beta(\varepsilon-\mu)$ とおけば，

$$I = \int_0^\mu g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \int_0^\infty \frac{g(\mu+x/\beta)}{e^x+1}\frac{dx}{\beta} - \int_0^{\beta\mu} \frac{g(\mu-x/\beta)}{e^x+1}\frac{dx}{\beta} \tag{1.86}$$

となる．先に「妥当な」と呼んだ ρ と T の値に対しては，$g(\mu \pm x/\beta)$ を $g(\mu) \pm (x/\beta)g'(\mu)$ で，$\int_0^{\beta\mu}$ を $\int_0^\infty$ でおきかえても，それほど誤差は生じないだろう．このとき，

$$I \approx \int_0^\mu g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{2}{\beta^2}g'(\mu)\int_0^\infty \frac{x\, dx}{e^x+1} = \int_0^\mu g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2 g'(\mu)}{6\beta^2} \tag{1.87}$$

となるので（積分

$$\int_0^\infty \frac{x\, dx}{e^x+1}$$

は，$xe^{-x}/(1+e^{-x})$ を級数展開し，項別積分することで得られる．結果は $\pi^2/12$），

$$I \approx \int_0^\mu g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g'(\mu) \tag{1.88}$$

が得られる．$I=\rho$ に対しては $g(\varepsilon)=a\sqrt{\varepsilon}$, $I=u$ に対しては $g(\varepsilon)=a\varepsilon^{3/2}$ であった．式 (1.88) より，ρ については，

$$\begin{aligned}\rho &\approx a\int_0^{\mu}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2\frac{a}{2\sqrt{\mu}}\\ &=\frac{2a}{3}\mu^{3/2}+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2\frac{a}{2\sqrt{\mu}}\end{aligned}\tag{1.89}$$

となる．式 (1.80) より $\rho=(2a/3)\mu_0^{3/2}$ なので，

$$\mu\approx\mu_0\left(1-\frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{\mu_0^2}\right)\tag{1.90}$$

が得られる．

一方，u については，

$$\begin{aligned}u &\approx a\int_0^{\mu}\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2\frac{3a}{2}\sqrt{\mu}\\ &=\frac{2}{5}a\mu^{5/2}+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2\frac{3a}{2}\sqrt{\mu}\\ &\approx\frac{2}{5}a\mu_0^{5/2}-a\mu_0^{5/2}\frac{\pi^2}{12}\frac{(kT)^2}{\mu_0^2}+\frac{a\pi^2}{4}(kT)^2\sqrt{\mu_0}\\ &=u_0+\frac{a\pi^2}{6}\sqrt{\mu_0}(kT)^2=u_0+\gamma T^2,\qquad \gamma=\frac{a\pi^2}{6}\sqrt{\mu_0}\,k^2\end{aligned}\tag{1.91}$$

となり，これより，

$$\begin{aligned}U &= uV=U_0+\gamma VT^2=U_0+\gamma' T^2\quad(\gamma'=\gamma V),\\ C_v &= \frac{\partial U}{\partial T}=2\gamma' T\end{aligned}$$

が得られる．

金属の比熱は，電子気体と格子振動からの寄与の和となり，低温では，

$$C_v=\underset{\text{電子}}{2\gamma' T}+\underset{\text{格子振動}}{\alpha T^3}$$

で与えられる．

極低温では $\gamma' T$ の項が支配的となり，比熱への電子気体の寄与が顕著になる．

一方高温では，$C_v = 2\gamma' T + 3R$ である．格子振動による比熱は一定なので，温度変化の実験によって高温でも $\gamma' T$ の項が検出可能である．

かなりの高温に対しては，$g(\varepsilon)$ の展開において高次項を考慮する必要があるので，電子による比熱はもはや温度に比例しないことに注意しよう．

内部エネルギーが T^2 に比例することを，上で示したよりも，もっと簡単に示すことができる．フェルミ温度より低い温度では，フェルミ・エネルギーより低いエネルギー状態はほとんど占められており，高いエネルギー状態はほとんど空である．電子気体の温度を $T = 0$ から T に上げると，電子が獲得できる平均エネルギーは約 kT である．

また，フェルミ準位近傍約 kT の範囲にある電子だけが励起される．というのは，それより低いエネルギーの電子は遷移先の状態が占有されているため，遷移できないからである．エネルギーが μ_0 と $\mu_0 - kT$ の間にある電子数は，

$$N = \int_{\mu_0 - kT}^{\mu_0} a\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon$$

で与えられ，$\mu_0 \gg kT$ に対しては N は kT に比例する．このようにして，内部エネルギーは $(kT)kT = k^2T^2$ に比例して増加することが分かる．

第2章　密度行列

2.1　密度行列の基礎

我々が量子力学の問題を解いているとき，実は宇宙を2つの部分 —— 関心のある系と残りの宇宙 —— に分けている．そしていつも，関心のある系が宇宙全体であるかのように考えている．密度行列の活用を動機づけるために，系の外側にある宇宙の部分を含めた場合，何が生ずるのかを見てみよう．

x を系の座標変数，y を残りの宇宙の変数とし，$\varphi_i(x)$ を波動関数の完全系とする．最も一般的な波動関数は，

$$\psi(x,y) = \sum_i C_i(y)\varphi_i(x) \tag{2.1}$$

と書ける．ここからディラックの記法にきりかえる．

$|\varphi_i\rangle$ を，系を記述するベクトル空間でのベクトルの完全系，$|\theta_i\rangle$ を残りの宇宙の完全系とすれば，

$$\varphi_i(x) = \langle x|\varphi_i\rangle, \qquad \theta_i(y) = \langle y|\theta_i\rangle$$

であり，最も一般的な波動関数は，

$$|\psi\rangle = \sum_{ij} C_{ij}|\varphi_i\rangle|\theta_j\rangle, \tag{2.2}$$

$$\psi(x,y) = \langle y|\langle x|\psi\rangle = \sum_{ij} C_{ij}\langle x|\varphi_i\rangle\langle y|\theta_j\rangle$$

と書ける．ここで，

$$C_i(y) = \sum_j C_{ij} \langle y|\theta_j \rangle$$

とおくと，式 (2.1) を得る．

いま，A を系だけに作用する演算子とする．つまり A は $|\theta_j\rangle$ には作用しない．A が直積状態（例えば $|\psi\rangle$）に作用するとき，実際は $A|a\rangle|b\rangle \equiv (A|a\rangle)|b\rangle$ を意味する．このような場合 A は，

$$\sum_{ii'} A_{ii'} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_{i'}|$$

ではなく，

$$\sum_{ii'j} A_{ii'} |\varphi_i\rangle|\theta_j\rangle\langle\theta_j|\langle\varphi_{i'}|$$

に等しく，A の期待値は，

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle = \langle \psi|A|\psi \rangle &= \sum_{iji'j'} C^*_{ij} C_{i'j'} \langle\theta_j|\langle\varphi_i|A|\varphi_{i'}\rangle|\theta_{j'}\rangle \\
&= \sum_{iji'} C^*_{ij} C_{i'j} \langle\varphi_i|A|\varphi_{i'}\rangle \\
&= \sum_{ii'} \langle\varphi_i|A|\varphi_{i'}\rangle \rho_{i'i}
\end{aligned} \tag{2.3}$$

と表される．ここで，

$$\rho_{i'i} = \sum_j C^*_{ij} C_{i'j} \tag{2.4}$$

は密度行列である．演算子 ρ を，$\rho_{i'i} = \langle\varphi_{i'}|\rho|\varphi_i\rangle$ となるように定義する．ρ は x で記述される系だけに作用する．演算子 ρ を用いれば，完全性

$$\sum_{i'} |\varphi_{i'}\rangle\langle\varphi_{i'}| = 1$$

より，

$$\begin{aligned}
\langle\psi|A|\psi\rangle &= \sum_i \langle\varphi_i|A \sum_{i'} |\varphi_{i'}\rangle\langle\varphi_{i'}|\rho|\varphi_i\rangle \\
&= \sum_i \langle\varphi_i|A\rho|\varphi_i\rangle = \mathrm{Tr}\,\rho A
\end{aligned} \tag{2.5}$$

と表される．式 (2.4) より，$\rho_{i'i}$ は明らかにエルミート行列なので，ρ は完全正規直交基底をなす固有ベクトル $|i\rangle$ と，実の固有値 w_i を用いて，

$$\rho = \sum_i w_i |i\rangle\langle i| \tag{2.6}$$

と対角化できる．A を 1 として，

$$\sum_i w_i = \operatorname{Tr}\rho = \langle A\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1. \tag{2.7}$$

また A を $|i'\rangle\langle i'|$ として，

$$\begin{aligned} w_{i'} = \operatorname{Tr}\rho A = \langle A\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle &= \sum_j \left(\langle\psi|i'\rangle|\theta_j\rangle\right)\left(\langle\theta_j|\langle i'|\psi\rangle\right) \\ &= \sum_j \left|\langle\theta_j|\langle i'|\psi\rangle\right|^2 \end{aligned} \tag{2.8}$$

より，

$$w_i \geq 0, \qquad \sum_i w_i = 1 \tag{2.9}$$

を得る．

今度はこれまでの動機とは関係なく，密度行列の概念について考える．まず量子力学を再定式化しよう．

任意の系はある密度行列 ρ で記述される．ここで，ρ は $\sum_i w_i|i\rangle\langle i|$ の形をしており，

(a) $|i\rangle$ は完全正規直交基底をなすベクトルである．
(b) $w_i \geq 0$.
(c) $\sum_i w_i = 1$.
(d) 演算子 A の期待値は，

$$\langle A\rangle = \operatorname{Tr}\rho A$$

で与えられる．

$$\langle A\rangle = \operatorname{Tr}\rho A = \sum_{i'}\langle i'|\rho A|i'\rangle = \sum_{i'i} w_i\langle i'|i\rangle\langle i|A|i'\rangle$$

$$= \sum_i w_i \langle i|A|i\rangle \tag{2.10}$$

となることに注意しよう．$\langle i|A|i\rangle$ は状態 $|i\rangle$ における A の期待値なので，(b), (c) および式 (2.10) から明らかに，w_i は，系が状態 i にある確率と解釈できる．1 つを除き，他の w_i が全てゼロのとき，系は**純粋状態**にある，といい，その他の場合は**混合状態**にある，という．純粋状態に対する必要十分条件が $\rho = \rho^2$ であることは，容易に示すことができる．系が純粋状態 $|i_{\text{pure}}\rangle$ にあるとき，密度行列は，

$$\begin{aligned}
\rho &= |i_{\text{pure}}\rangle\langle i_{\text{pure}}|, \\
\rho_{ij} &= \langle \varphi_i|\rho|\varphi_j\rangle = \langle \varphi_i|i_{\text{pure}}\rangle\langle i_{\text{pure}}|\varphi_j\rangle \\
&= \langle \varphi_i|i_{\text{pure}}\rangle\langle \varphi_j|i_{\text{pure}}\rangle^*
\end{aligned} \tag{2.11}$$

と表される．より一般的には，

$$\rho_{ij} = \sum_k w_k \langle \varphi_i|k\rangle\langle \varphi_j|k\rangle^* \tag{2.11a}$$

である．座標表示で系を議論できるときは，

$$\begin{aligned}
\rho(x', x) \equiv \langle x'|\rho|x\rangle &= \sum_i w_i \langle x'|i\rangle\langle i|x\rangle \\
&= \sum_i w_i i\,(x')\, i^*(x)
\end{aligned} \tag{2.12}$$

と書ける．純粋状態 $|i_{\text{pure}}\rangle$ に対しては，

$$\rho(x', x) = i_{\text{pure}}\,(x')\, i^*_{\text{pure}}(x) \tag{2.13}$$

となる．座標表示では，

$$\langle A\rangle = \operatorname{Tr} \rho A = \int dx \langle x|\rho A|x\rangle$$

と書けるが，一方，

$$\begin{aligned}
\langle x|\rho A|x\rangle &= \langle x|\rho\Big(\int dx' |x'\rangle\langle x'|\Big) A|x\rangle \\
&= \int dx' \langle x|\rho|x'\rangle\langle x'|A|x\rangle = \int dx' \rho(x, x') A(x', x)
\end{aligned}$$

より,

$$\langle A\rangle = \int dx\, dx'\, \rho(x,x')A(x',x) \tag{2.14}$$

である. 再び系と残りの宇宙を合わせて考えれば, 容易に,

$$\langle A\rangle = \int \psi^*(x',y)A(x',x)\psi(x,y)\, dx\, dx'\, dy$$

が示せる. この場合,

$$\rho(x,x') = \int \psi(x,y)\psi^*(x',y)\, dy \tag{2.15}$$

であることが分かる.

宇宙を 2 つの部分に分けた例を考えると, 純粋状態は, 全宇宙を含まない量子力学系を記述するのに十分なほど一般的ではないことが分かる. 宇宙が純粋状態にあるかどうかは知られていない. より一般の密度行列を用いて量子力学の再定式化を進めるために, 密度行列の運動方程式を求めることが次の課題となる. しかしその前に, 簡単な例として, 偏光した光と, していない光を記述する密度行列を求めてみよう.

z 方向に進行する光線を考える. まず,

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}: \quad x \text{ 方向に偏光した状態の波動関数,} \\ &\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}: \quad y \text{ 方向に偏光した状態の波動関数} \end{aligned} \tag{2.16}$$

と定義する. 任意の純粋状態は式 (2.16) における 2 つの状態の線形結合

$$\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix} = a\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + b\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{2.17}$$

で書くことができる. ここで,

$$|a|^2 + |b|^2 = 1$$

である. 式 (2.11) より, 式 (2.17) の純粋状態に対する密度行列は,

$$\rho = \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \\ ba^* & bb^* \end{pmatrix} \tag{2.18}$$

となる．ここで，式 (2.11) において，

$$|\varphi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |\varphi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

とした．

次の 4 つの状態とそれらの密度行列を調べてみよう．

x 偏光状態　式 (2.17) で $a = 1$, $b = 0$ とすればよいので，式 (2.18) より，

$$\rho_{x\ \text{偏光}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.19}$$

y 偏光状態　$a = 0$, $b = 1$.

$$\rho_{y\ \text{偏光}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.20}$$

45° 偏光状態　$a = 1/\sqrt{2}$, $b = 1/\sqrt{2}$.

$$\rho_{45^\circ\text{偏光}} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \tag{2.21}$$

135° 偏光状態　$a = -1/\sqrt{2}$, $b = 1/\sqrt{2}$.

$$\rho_{135^\circ\text{偏光}} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \tag{2.22}$$

この 4 つの式は純粋状態に対するものである．次に以下のような 2 つの混合状態を考えよう．

1. **x 偏光状態 50%と y 偏光状態 50%の混合状態**　式 (2.11a) より，この混合状態に対する密度行列は，

$$\rho = \frac{1}{2}\rho_{x\ \text{偏光}} + \frac{1}{2}\rho_{y\ \text{偏光}} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \tag{2.23}$$

2. 45° 偏光状態 50%と 135° 偏光状態 50%の混合状態　この混合状態に対する密度行列は,

$$\rho = \frac{1}{2}\rho_{45^\circ\text{偏光}} + \frac{1}{2}\rho_{135^\circ\text{偏光}} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \tag{2.24}$$

このように，これら 2 つの混合状態は同じ密度行列を持ち，同じ物理的効果を示す．ある純粋状態（例えば x 偏光状態）に対する状態ベクトル（波動関数）は，位相因子だけ不定なのに対し，密度行列は一意的に決まることに注意しよう．

2.2　密度行列のその他の性質

密度演算子が,

$$\rho = \sum_i w_i |i\rangle\langle i| \tag{2.25}$$

と書けたことを思い出そう．ここで w_i は，系が状態 $|i\rangle$ にある確率である．時間が経過するにつれて，系がとりうる状態もまた変化するので,

$$\rho(t) = \sum_i w_i |i(t)\rangle\langle i(t)| \tag{2.26}$$

である．容易に , $|i(t)\rangle$ の時間発展を求めることができる．というのは，$|i(0)\rangle$ は，ハミルトニアン H の固有状態で展開でき，その固有状態の時間発展は分かっているからである．$H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$ とすれば,

$$|i(0)\rangle = \sum_n |E_n\rangle\langle E_n|i(0)\rangle \tag{2.27}$$

より,

$$|i(t)\rangle = \sum_n |E_n\rangle e^{-iE_nt}\langle E_n|i(0)\rangle$$

となる．簡単のため，$\hbar = 1$ となる単位系を用いた．任意の関数 f に対し，$f(H)|E_n\rangle = f(E_n)|E_n\rangle$ で $f(H)$ を定義すると,

$$|i(t)\rangle = \sum_n e^{-iHt}|E_n\rangle\langle E_n|i(0)\rangle = e^{-iHt}|i(0)\rangle \tag{2.28}$$

と書ける．$f(H)$ の定義により，$f(E_n)$ が H の任意の固有値に対してベキ級数に展開できるのであれば，$f(H)$ も同じベキ級数に展開できることに注意しよう．

式 (2.28) を式 (2.26) に代入すると，

$$\rho(t) = \sum_i w_i e^{-iHt}|i(0)\rangle\langle i(0)|e^{iHt} = e^{-iHt}\rho(0)e^{iHt} \tag{2.29}$$

となり，ρ を時間微分して，

$$\dot{\rho} = -i(H\rho - \rho H) \tag{2.30}$$

を得る．

$e^{\pm iHt}$ を時間微分する際，H を数のように扱っていることを疑わしく感じるかもしれない．しかしこの結果が正しいことは，$e^{\pm iHt}$ をベキ級数展開してみると分かる．代わりに，$\langle E_n|\rho(t)|E_m\rangle$ の時間微分をとることでも，式 (2.29) から式 (2.30) を得ることができる．いずれにしても式 (2.30) は正しく，シュレーディンガー (Schrödinger) 方程式が波動関数に対して果たす役割と同じ役割を，密度行列に対して果たす．ハイゼンベルク (Heisenberg) 表示において，オブザーバブル A が，

$$\dot{A} = +i(HA - AH) \tag{2.31}$$

に従うことに注目しよう．式 (2.30) と式 (2.31) の符号が逆になっている．プランク定数を入れるためには，式中の H を全て $H/\hbar$ でおきかえればよい．式 (2.29) より，$\mathrm{Tr}\,AB = \mathrm{Tr}\,BA$ を用いて，

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\,\rho^n(t) &= \mathrm{Tr}\left[e^{-iHt}\left(\rho^n(0)e^{iHt}\right)\right] = \mathrm{Tr}\left[\left(\rho^n(0)e^{iHt}\right)e^{-iHt}\right] \\ &= \mathrm{Tr}\,\rho^n(0)\end{aligned} \tag{2.32}$$

を得る．これから $\mathrm{Tr}\,\rho^n$ は時間によらず一定であり，したがって，任意の関数 f に対し $\mathrm{Tr}\,f(\rho)$ も一定であることが導かれる．またこの結果は，

$$\rho^n = \sum_i w_i^n |i\rangle\langle i|$$

より，

$$f(\rho) = \sum_i f(w_i)|i\rangle\langle i| \tag{2.33}$$

となること，したがって $\mathrm{Tr}\, f(\rho) = \sum_i f(w_i)$ であり，w_i が定数であることに注意することでも得られる（w_i は ρ の固有値なので，式 (2.29) のようなユニタリー変換の下で不変である）．

「エントロピー」を式

$$\text{“}S\text{”} = -\sum_i w_i \log w_i \tag{2.34}$$

によって定義することができる．純粋状態に対しては “S” $= 0$ であり，一方極端な混合状態は，大きな正の「エントロピー」を持つ．この定義によれば，「エントロピー」は時間とともに増加せず一定のままなので，引用符 “ ”を用いている．

次にもう少し，密度行列を扱う経験を積んでみよう．通常の量子力学では，位置の期待値，運動量の期待値，系がある状態にある確率のようなものを，容易に求めることができた．

(a) 位置の期待値　式 (2.14) より，A を演算子とすれば，

$$\langle A\rangle = \int dx\, dx'\, \rho(x,x')A(x',x)$$

である．この場合 $A = x$ なので，

$$A(x',x) = \langle x'|A|x\rangle = x\langle x'|x\rangle = x\,\delta(x'-x) \tag{2.35}$$

より，

$$\langle x\rangle = \int dx\, x\rho(x,x) \tag{2.36}$$

となる．

(b) 運動量の期待値　$A = p$ で，

$$\langle x|p|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle x|\psi\rangle$$

より，

$$A(x',x) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x) \tag{2.37}$$

となる．任意の関数 f に対して，部分積分により，

$$\int f(x')\frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x)\,dx' = -\int \delta(x'-x)\frac{\partial}{\partial x'}f(x')\,dx' = -\frac{\partial}{\partial x}f(x)$$

なので，

$$\begin{aligned}\langle p\rangle &= -\int dx\,dx'\,\frac{\hbar}{i}\delta(x'-x)\frac{\partial}{\partial x'}\rho(x,x')\\ &= -\frac{\hbar}{i}\int dx\left[\frac{\partial}{\partial x'}\rho(x,x')\right]_{x'=x}\end{aligned} \tag{2.38}$$

となる．

(c) 系が状態 $|\chi\rangle$ にある確率　系が状態 $|\chi\rangle$ にある確率を求めることは，演算子 $|\chi\rangle\langle\chi|$ の期待値を求めることと等価である．これを純粋状態の場合について見るためには，系が状態 $|\psi\rangle$ にあるとき，実験で状態 $|\chi\rangle$ に見いだされる確率が，

$$|\langle\chi|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|\chi\rangle\langle\chi|\psi\rangle = \langle\psi|(|\chi\rangle\langle\chi|)|\psi\rangle$$

であることに注意すればよい．したがって，その確率 P は，

$$\begin{aligned}P &= \mathrm{Tr}\,\rho|\chi\rangle\langle\chi| = \mathrm{Tr}\sum_i w_i|i\rangle\langle i|\chi\rangle\langle\chi|\\ &= \sum_i w_i|\langle i|\chi\rangle|^2 = \langle\chi|\rho|\chi\rangle\end{aligned} \tag{2.39}$$

と書ける．式

$$P = \sum_i w_i|\langle i|\chi\rangle|^2$$

は，w_i を，系が実際に状態 $|i\rangle$ にある確率として解釈することと合致している．

位置 x_0 における確率密度は，系が状態 $|x_0\rangle$ にある確率であり，式 (2.39) により，それは $\rho(x_0,x_0)$ である．純粋状態 $|\psi\rangle$ に対しては，$\rho(x_0,x_0) = |\psi(x_0)|^2$ となる．

2.3 統計力学における密度行列

$|\varphi_n\rangle$ が系のハミルトニアン H の固有ケット（固有関数）であり，対応する固有値が E_n のとき，系が状態 $|\varphi_n\rangle$ にある確率は，

$$(1/Q)e^{-\beta E_n} \tag{2.40}$$

である．このとき密度行列は，

$$\rho = \sum_n w_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|, \qquad w_n = \frac{1}{Q}e^{-\beta E_n} \tag{2.41}$$

あるいは座標表示で，

$$\rho(x, x') = \sum_n \frac{1}{Q}e^{-\beta E_n}\varphi_n(x)\varphi_n^*(x') \tag{2.42}$$

である．$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$ より，式 (2.41) は，

$$\rho = \frac{1}{Q}\sum_n e^{-\beta H}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = \frac{e^{-\beta H}}{Q} \tag{2.43}$$

と書ける．ここで，

$$e^{-\beta F} = Q = \sum_n e^{-\beta E_n} = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} \tag{2.44}$$

より，

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}} \tag{2.45}$$

となる．また系の平均エネルギー U は，

$$U = \mathrm{Tr}\,\rho H = \frac{\mathrm{Tr}\left[He^{-\beta H}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H}\right]} \tag{2.46}$$

と書ける．系の自由エネルギーと平均エネルギーが分かっていれば，エントロピーは，

$$F = U - TS \tag{2.47}$$

から得られる．

H_0 を任意の別のハミルトニアンとすれば,

$$F \le \langle H \rangle_0 - TS_0 \tag{2.48}$$

を示すことができる. ここで,

$$\langle H \rangle_0 = \frac{\mathrm{Tr}\left[He^{-\beta H_0}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0}\right]} \tag{2.49}$$

であり, S_0 は H_0 を用いて計算されたエントロピーである. 式 (2.48) の F は, 式 (2.44) に書かれているように, 真のハミルトニアン H に対応する真の自由エネルギーである. H_0 に対応する自由エネルギーを,

$$F_0 = \langle H_0 \rangle_0 - TS_0 \tag{2.50}$$

と書けば, 式 (2.48) から式 (2.50) を引くことにより,

$$F \le F_0 + \frac{\mathrm{Tr}\left[\,(H - H_0)\, e^{-\beta H_0}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0}\right]} \tag{2.51}$$

と書ける. この定理は後に 2.11 節において証明する.

いま, 密度行列を β の関数

$$\rho(\beta) = e^{-\beta H} / \,\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} \tag{2.42}$$

とみなす. 規格化されていない ρ を,

$$\rho_U(\beta) = e^{-\beta H} \tag{2.52}$$

により定義し, 今後 ρ_U を ρ と書く. 次に $\rho(\beta)$ が微分方程式

$$-\partial\rho/\partial\beta = H\rho \tag{2.53}$$

に従うことを示そう. 証明は以下のとおりである. エネルギー表示で式 (2.52) は,

$$\rho_{ij} = \delta_{ij} e^{-\beta E_i} \tag{2.54}$$

と書ける. この式を β で微分すると,

$$-\partial\rho_{ij}/\partial\beta = \delta_{ij} E_i e^{-\beta E_i} = E_i \rho_{ij} \tag{2.55}$$

となり，これから式 (2.53) を得る．

式 (2.53) に対する初期条件は，

$$\rho(0) = 1 \tag{2.56}$$

である．座標表示で式 (2.53) は，

$$-\partial\rho(x, x'; \beta)/\partial\beta = H_x \rho(x, x'; \beta) \tag{2.57}$$

のように書ける．ここで H_x における下付きの x は，H_x が $\rho(x, x'; \beta)$ の x に作用することを示している．初期条件は，

$$\rho(x, x'; 0) = \delta(x - x') \tag{2.58}$$

である．

2.4 1次元自由粒子の密度行列

2.3節で議論した微分方程式を，1次元自由粒子に対して解いてみよう．ハミルトニアンは，

$$H = p^2/2m \tag{2.59}$$

であり，微分方程式は（式 (2.57) より），

$$-\frac{\partial\rho(x, x'; \beta)}{\partial\beta} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, x'; \beta) \tag{2.60}$$

となる．これは拡散型方程式であり，容易に解を，

$$\rho(x, x'; \beta) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} \exp\left[-\left(\frac{m}{2\hbar^2\beta}\right)(x - x')^2\right] \tag{2.61}$$

と書き下すことができる[1]．数因子は，

$$\rho(x, x'; 0) = \delta(x - x') \tag{2.62}$$

を満たすように選んでいる．

---

[1] ［原注］x, x' が定数の場合，$\beta = 0$ の近傍では β のベキ級数展開が存在しないことに注意しよう．実際これは $\rho_{\text{自由粒子}}$ の重要な性質であり，摂動展開の際に影響を及ぼす．

長さ L の直線の系に対しては，式 (2.61) のトレースをとり，

$$e^{-\beta F} = \int \rho(x,x)\,dx = L\sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \tag{2.63}$$

となる．これが系の分配関数である．

練習問題　N 粒子よりなる 3 次元系の分配関数が，

$$e^{-\beta F} = V^N\left(\sqrt{mkT/2\pi\hbar^2}\right)^{3N} \tag{2.64}$$

で与えられることを示せ．式 (2.61) を導くもう 1 つの方法は次のとおりである．

$$\rho(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n}\psi_n(\boldsymbol{x})\psi_n^*(\boldsymbol{x}') \tag{2.65}$$

において，粒子が体積 V の大きな箱の中にあるとき，

$$\sum_n \to \int \frac{V\,d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \qquad \psi_n(\boldsymbol{x}) \to \psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}/\hbar}$$

とできる．このとき式 (2.65) は，式 (2.61) のように，

$$\begin{aligned}\rho(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\beta) &= \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}e^{-\beta p^2/2m}e^{i\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')/\hbar} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} e^{-m|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|^2/2\hbar^2\beta}\end{aligned} \tag{2.66}$$

となる．

2.5　調和振動子

調和振動子のハミルトニアンは，

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \tag{2.67}$$

で与えられるので，ρ に対する微分方程式は，

$$-\frac{\partial\rho}{\partial\beta} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho + \frac{m\omega^2}{2}x^2\rho \tag{2.68}$$

となる．

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x, \qquad f = \frac{\hbar\omega}{2}\beta = \frac{\hbar\omega}{2kT} \tag{2.69}$$

とおくと式 (2.68) は，

$$-\frac{\partial\rho}{\partial f} = -\frac{\partial^2\rho}{\partial\xi^2} + \xi^2\rho \tag{2.70}$$

と簡単になる．初期条件は $f=0$ に対し，

$$\rho = \delta(x-x') \tag{2.71}$$

あるいは

$$\rho = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\delta(\xi-\xi') \tag{2.72}$$

である．式 (2.72) の因子はデルタ関数のスケール変換から生ずる．一般に単調関数 f に対し $\delta(x-x_0) = |f'(x)|\delta\left[f(x)-f(x_0)\right]$ である．

f が小さいとき（高温のとき）は，運動エネルギーが非常に大きいと考えられるため，粒子はほとんど自由粒子のように振る舞うはずである．したがって f が小さいとき，調和振動子の密度行列は近似的に，

$$\rho(\xi,\xi';f) \approx \sqrt{m\omega/4\pi\hbar f}\, e^{-(\xi-\xi')^2/4f} \tag{2.73}$$

で与えられると考えられる[2]．

$\rho_{\text{自由粒子}}$ が ξ のガウス (Gauss) 関数であることが分かっているので，

$$\rho = \exp\left\{-\left[a(f)\xi^2 + b(f)\xi + c(f)\right]\right\} \tag{2.74}$$

とおいてみよう．式 (2.70) に式 (2.74) を代入すれば，式

$$a'\xi^2 + b'\xi + c' = \left(1-4a^2\right)\xi^2 - 4ab\xi + 2a - b^2 \tag{2.75}$$

---

2 ［原注］これは $\xi \neq \xi'$ のときにかぎり正しい．$\xi = \xi'$ の場合，$\rho(\xi,\xi';f)$ は $f=0$ の場合にかぎり $\rho_{\text{自由粒子}}$ に等しい．詳細については 3.2 節を見よ．明らかに，高温で，古典論的な運動が大きな振幅を持つとき，振幅が大きくなればなるほど，振動子は x と x' の間の力を感じなくなる．

が得られる．ここでプライム (′) は f で微分することを意味する．式 (2.75) より，

$$a' = 1 - 4a^2, \tag{2.76a}$$

$$b' = -4ab, \tag{2.76b}$$

$$c' = 2a - b^2 \tag{2.76c}$$

である．式 (2.76a) を積分して，

$$a = \frac{1}{2}\coth 2(f - f_0)$$

を得るが，初期条件 (2.72) により，積分定数 f_0 は消えて，

$$a = \frac{1}{2}\coth 2f \tag{2.77}$$

となる．一方式 (2.76b), (2.76c) を積分すると，

$$\begin{aligned} b &= A/\sinh 2f, \\ c &= \frac{1}{2}\log(\sinh 2f) + \frac{A^2}{2}\coth 2f - \log B \end{aligned} \tag{2.78}$$

となる．ここで A と B は定数である．式 (2.77), (2.78) を用いると，

$$\rho = \frac{B}{\sqrt{\sinh 2f}}\exp\left[-\left(\frac{\xi^2}{2}\coth 2f + \frac{A\xi}{\sinh 2f} + \frac{A^2}{2}\coth 2f\right)\right] \tag{2.79}$$

を得る．$f \to 0$ とすると，式 (2.79) は，

$$\rho \to \frac{B}{\sqrt{2f}}\exp\left[-\frac{\xi^2 + 2A\xi + A^2}{4f}\right] \tag{2.80}$$

を与える．この結果が式 (2.73) と一致するためには，

$$A = -\xi', \qquad B = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar}} \tag{2.81}$$

でなければならないことが分かる．式 (2.79) に式 (2.81) を代入して，最終的に，

$$\rho(x, x'; \beta) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh 2f}}$$

$$\times \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar\sinh 2f}\left[\left(x^2+x'^2\right)\cosh 2f-2xx'\right]\right\} \tag{2.82}$$

あるいは,

$$\rho(x,x';\beta)=\sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\hbar\omega/kT)}}$$
$$\times \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar\sinh(\hbar\omega/kT)}\left[\left(x^2+x'^2\right)\cosh\frac{\hbar\omega}{kT}-2xx'\right]\right\} \tag{2.83}$$

を得る．特に $x'=x$ の場合は,

$$\rho(x,x;\beta)=\sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh 2f}}\exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\tanh f\right) \tag{2.84}$$

となり，これが系を位置 x に見いだす確率である．ガウス型をしていることに注意しよう．

式 (2.84) を用いると,

$$\langle x^2\rangle=\frac{\int x^2\rho(x,x)\,dx}{\int\rho(x,x)\,dx}=\frac{\hbar}{2m\omega}\coth f=\frac{\hbar}{2m\omega}\coth\frac{\hbar\omega}{2kT} \tag{2.85}$$

と計算できるので，ポテンシャルエネルギーの平均 $\langle V\rangle$ は,

$$\langle V\rangle=\frac{1}{2}m\omega^2\langle x^2\rangle=\frac{\hbar\omega}{4}\coth f \tag{2.86}$$

となる．この結果を，分配関数を用いて計算した全エネルギーの平均 $\langle U\rangle$ と比較してもよい.

$$\langle U\rangle=\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT}}{1-e^{-\hbar\omega/kT}}=\frac{\hbar\omega}{2}\frac{1+e^{-2f}}{1-e^{-2f}}=\frac{\hbar\omega}{2}\coth f \tag{2.87}$$

であることが分かっており，式 (2.86) は式 (2.87) のちょうど半分なので，平均運動エネルギーを $\langle K\rangle$ とすると,

$$\langle K\rangle=\langle V\rangle=\frac{\hbar\omega}{4}\coth f \tag{2.88}$$

であることが分かる．式 (2.84) から分配関数が,

$$e^{-\beta F}=\int\rho(x,x)\,dx=\sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh 2f}}\sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega\tanh f}}=\frac{1}{2\sinh f} \tag{2.89}$$

と導かれる．これから，

$$F = \frac{1}{\beta}\log(2\sinh f) = kT\log\left(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT}\right)$$
$$= \frac{\hbar\omega}{2} + kT\log\left(1 - e^{-\hbar\omega/kT}\right) \tag{2.90}$$

となり，これはすでに導かれた自由エネルギーである．

式 (2.84) から，高温，すなわち f が小さいときの極限を調べることができる．この極限では，指数関数の前の因子を除き，

$$\rho(x, x; \beta) \to \exp\left(-\frac{m\omega^2 x^2/2}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{V(x)}{kT}\right) \tag{2.91}$$

となる．式 (2.91) の結果は，古典論の結果と一致している．

一方低温の極限では，式 (2.83) より，

$$\rho(x, x'; \beta) \to \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right)\exp\left(-\frac{m\omega x'^2}{2\hbar}\right) \tag{2.92}$$

と求められる．この極限は，

$$\rho(x, x'; \beta) = \sum_i e^{-\beta E_i}\varphi_i(x)\varphi_i^*(x') \to e^{-\beta E_0}\varphi_0(x)\varphi_0^*(x') \tag{2.93}$$

としても計算できる．というのは，$\beta \to \infty$ のとき，基底状態だけが実効的に寄与するからである．基底状態の波動関数は，

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{(-m\omega/2\hbar)x^2} \tag{2.94}$$

と表されるので，式 (2.92) は式 (2.93) と一致する．

2.6　非調和振動子

図 2.1 で示されているような，

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 + kx^3 \tag{2.95}$$

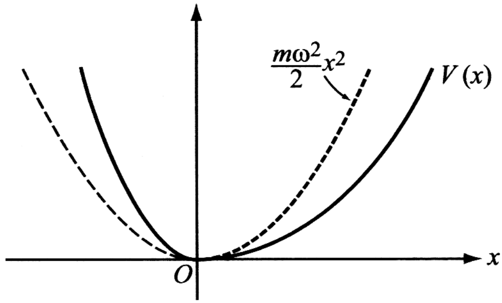


図 2.1 非調和振動子 $(k < 0)$.

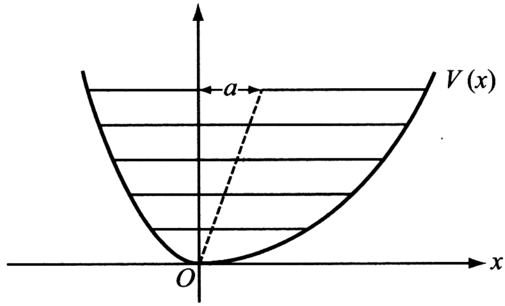


図 2.2 振動の平均位置がずれる.

で与えられる曲線のポテンシャルエネルギーを考えよう. $x = 0$ の近傍だけを考えることにし, $V(x) < 0$ となる領域は計算には入ってこないとする.

非調和性のため, 図 2.2 に示すように, 温度が上がるにつれて, 振動の平均位置は, 中心から外側へずれてくる. このことをふまえて, 先に議論した最小原理を用いてこの問題を論じよう. 最小原理は,

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 \tag{2.96}$$

と書かれる. ここで F は真の自由エネルギー, H は真のハミルトニアンである. H_0 を任意のハミルトニアンとしたとき, $\langle\ \rangle_0$ は, H_0 で記述される系での平均操作を意味する. F_0 は H_0 の系での自由エネルギーである.

この問題では H_0 として,

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x-a)^2 \tag{2.97}$$

を採用する．このハミルトニアンは a を中心とした調和振動子を記述している．式 (2.97) の ω は式 (2.95) のものと同じである．式 (2.90) から，

$$F_0 = kT \log\left(2\sinh(\hbar\omega/2kT)\right) \tag{2.98}$$

であることが分かる．あとは，

$$\langle H - H_0 \rangle_0 = \left\langle \frac{m\omega^2}{2}x^2 + kx^3 - \frac{m\omega^2}{2}(x-a)^2 \right\rangle_0 \tag{2.99}$$

を求めればよい．$y = x - a$ とおきかえれば，式 (2.99) は，

$$\langle H - H_0 \rangle_0 = \left\langle m\omega^2 ay + \frac{m\omega^2}{2}a^2 + ky^3 + 3ky^2a + 3kya^2 + ka^3 \right\rangle_0 \tag{2.100}$$

となる．$H_0 = p^2/2m + (m\omega^2/2)y^2$ なので，各々の y のベキの期待値を容易に計算することができる．対称性により，

$$\langle y \rangle_0 = \langle y^3 \rangle_0 = 0 \tag{2.101}$$

である．式 (2.85) より，

$$\langle y^2 \rangle_0 = (\hbar/2m\omega)\coth(\hbar\omega/2kT) \tag{2.102}$$

が得られている．式 (2.100) に式 (2.101), (2.102) を代入すると，

$$F \le F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 = F_0 + (m\omega^2/2)a^2 + ka^3 + 3ka\langle y^2 \rangle_0 \tag{2.103}$$

が得られる．

式 (2.103) より，F の最適値は右辺の最小値を求めることにより得られる．計算の際，$V(x) < 0$ とならないような微小振動だけを考えているので，ka^3 の項を無視する．式 (2.103) を a で微分すると，

$$m\omega^2 a + 3k\langle y^2 \rangle_0 = 0 \tag{2.104}$$

すなわち，

$$a = -\frac{3k}{m\omega^2}\langle y^2 \rangle_0 = -\frac{3k\hbar\coth(\hbar\omega/2kT)}{2m^2\omega^3} \tag{2.105}$$

が得られる．このとき，式 (2.103) は，

$$F \le F_0 - (m\omega^2/2)a^2 \tag{2.106}$$

となる．式 (2.105) において，平均位置のずれ a は簡単な意味を持つ．それは，振動子にかかる力の平均が 0 になるような位置である．これは以下のようにして分かる．式 (2.95) から，

$$(\text{力}) = -(m\omega^2 x + 3kx^2) = -m\omega^2(y+a) - 3ky^2 - \cdots \tag{2.107}$$

$$\langle\, \text{力}\, \rangle = -m\omega^2 a - 3k\langle y^2\rangle - \cdots \tag{2.108}$$

となる．したがって，a の高次項を無視すれば式 (2.104) に到達する．

練習問題 図 2.3 に示されているような，一般的な束縛ポテンシャル $V(x)$ を考えよう．ハミルトニアンは，

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \tag{2.109}$$

で与えられる．式 (2.96) において変分原理を適用するために，

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{m_0\omega_0^2}{2}(x-a)^2 \tag{2.110}$$

で与えられる H_0 を考え，a, m_0, ω_0 を変数とする．以下を示せ．

(i) $m_0 = m$. (2.111)

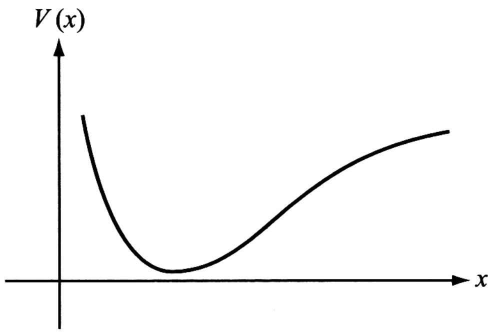


図 2.3 一般的な束縛ポテンシャル．

(ii) ω_0 と a は,

$$\langle V'(x)\rangle_0 = 0, \tag{2.112}$$

$$\langle xV'(x)\rangle_0 = \langle p^2/m\rangle_0 \tag{2.113}$$

から決まる.

ここで $\langle\ \rangle_0$ は, H_0 に対する平均である. 式 (2.112) は系の絶対位置（つり合いの位置）を考えると得られ, 式 (2.113) はこの変数のスケールから得られる. 後者はビリアル (virial) 定理

$$\langle xV'(x)\rangle = \langle p^2/m\rangle \tag{2.114}$$

に相当する.

式 (2.114) がどのように変数のスケールと関係しているのかを示すために, より一般的な形でビリアル定理を導いてみよう.

一辺の長さ L の立方体の箱の中の系を考えよう. ハミルトニアンは,

$$H_L = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j} V(r_{ij}) \tag{2.115}$$

である（系の運動は, 系を構成する粒子間の距離だけに依存するポテンシャルで記述できると仮定する）. ここで, $r_{ij} = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|$ である.

系が束縛されている場合, 箱が十分大きいとき圧力 P は実質ゼロだが, 一般には,

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{1}{3L^2}\frac{\partial F}{\partial L} \tag{2.116}$$

である. 長さ L の箱に対し, $F_L = F$ とする. 後に最小原理 $F \le F_0 + \langle H - H_0\rangle_0$ を証明する際, 実際は, $\langle H - H_0\rangle_0$ が, F の摂動展開において1次の補正であることを証明する[3]. P に対する表式は,

$$F_{L(1+\varepsilon)} \approx F_L + (\text{補正項})$$

あるいは,

$$F_{L(1+\varepsilon)} \approx F_L + \langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L\rangle_{H_L} \tag{2.117}$$

[3] ［訳注］式 (2.187). $V = H - H_0$ に注意.

と書くことで得られる．ここで，$H_{L(1+\varepsilon)}$ は，$(\boldsymbol{r}_i)_x$ が 0 から L ではなく，0 から $L(1+\varepsilon)$ の範囲を動くという点だけが，H_L と異なっている．$(\boldsymbol{r}_i)_y$，$(\boldsymbol{r}_i)_z$ に関しても同様である．したがって，$\boldsymbol{r}'_i = \boldsymbol{r}_i/(1+\varepsilon)$ と変数変換すれば，$p_i^2 = -\hbar^2\nabla_i^2$ より，

$$
\begin{aligned}
H_{L(1+\varepsilon)} &= \sum_i \frac{p_i'^2}{2m_i(1+\varepsilon)^2} + \sum_{i<j} V\left[(1+\varepsilon)r'_{ij}\right] \\
&\approx \sum_i \frac{p_i'^2}{2m_i} + \sum_{i<j} V(r'_{ij}) + \varepsilon\left[-2\sum_i \frac{p_i'^2}{2m_i} + \sum_{i<j} r'_{ij}V'(r'_{ij})\right]
\end{aligned}
\tag{2.118}
$$

を得る．(プライムのついた) 新しい座標系では，式 (2.115) の (プライムのついていない) もとの座標系と同じ範囲を動くので，r_{ij} と p_i のプライムを省略でき，

$$
\langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L\rangle_{H_L} = \varepsilon\left[-2\langle K\rangle + \left\langle \sum_{i<j} r_{ij}V'(r_{ij})\right\rangle\right] \tag{2.119}
$$

と書ける．K は運動エネルギーである．式 (2.116), (2.117) より，

$$
3PV = -L\frac{\partial F}{\partial L} = -L\frac{F_{L(1+\varepsilon)} - F_L}{L\varepsilon} = -\frac{1}{\varepsilon}\langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L\rangle_{H_L} \tag{2.120}
$$

であり，式 (2.119) より，

$$
3PV = 2\langle K\rangle - \left\langle \sum_{i<j} r_{ij}V'(r_{ij})\right\rangle \tag{2.121}
$$

となる．調和振動子の場合は $P=0$ なので，

$$
\langle xV'(x)\rangle = \langle p^2/m\rangle \tag{2.122}
$$

を得る．この結果は式 (2.113) と比較されるべきものである．

逆自乗則に従う力の場を運動している粒子の場合は，古典論的な結果である

$$
\langle K\rangle = -\frac{1}{2}\langle V\rangle \tag{2.123}
$$

が得られる．

上に述べた方法は一般化できる．H をもとの系でのハミルトニアン，H_ε を，

無限小だけ箱の大きさを変化させたときのハミルトニアンとする．$F_H = F_{H_\varepsilon}$，$H_\varepsilon - H = \varepsilon S$ と仮定する．上で述べた方法は $\langle S\rangle_H = 0$ を与える．例えば式 (2.118) の場合は

$$S = \left[-2\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j} r_{ij} V'(r_{ij})\right]$$

である．

もう1つの例として，箱を x 方向に無限小 ε だけ平行移動したと仮定する．$x' = x - \varepsilon$ とすれば，

$$H_\varepsilon \approx \sum_i \frac{p_i'^2}{2m_i} + \sum_{i<j} V(r'_{ij}) + \varepsilon \sum_{i<j} \frac{\partial V}{\partial x}\left(r'_{ij}\right) \tag{2.124}$$

となり，

$$S = \sum_{i<j} \frac{\partial V}{\partial x}\left(r_{ij}\right), \tag{2.125}$$

$$\left\langle \sum_{i<j} \frac{\partial V}{\partial x}\left(r_{ij}\right) \right\rangle = 0 \tag{2.126}$$

が得られる．式 (2.126) を式 (2.112) と比較せよ．

2.7　ウィグナー (Wigner) 関数

密度行列は，座標表示および運動量表示で，

$$\rho(x, x') = \sum_i e^{-\beta E_i} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'), \tag{2.127}$$

$$\begin{aligned} \rho(p, p') &= \sum_i e^{-\beta E_i} \varphi_i(p) \varphi_i^*(p') \\ &= \int \rho(x, x') e^{(-i/\hbar)(px - p'x')}\, dx\, dx' \end{aligned} \tag{2.128}$$

のように書くことができる．対角要素

$$\rho(x, x) \equiv P(x) \tag{2.129}$$

は,（規格化定数 $1/\mathrm{Tr}\rho$ を無視すれば）粒子を位置 x に見いだす確率を与える．同様に,

$$\rho(p,p) \equiv P(p) \tag{2.130}$$

は運動量空間において粒子を位置 p に見いだす確率に比例する．

式 (2.130) の表式を用いると，運動エネルギーの平均値は,

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{\mathrm{Tr}\left[\rho(p^2/2m)\right]}{\mathrm{Tr}\,\rho} = \frac{\int \rho(p,p)\frac{p^2}{2m}\frac{dp}{2\pi\hbar}}{\int \rho(p,p)\frac{dp}{2\pi\hbar}} \tag{2.131}$$

として計算できる．

古典力学では，位相空間における密度関数 $f(p,x)$ は,

$$\begin{aligned} P(p) &= \int f(p,x)\,dx, \\ P(x) &= \int f(p,x)\frac{dp}{2\pi\hbar} \end{aligned} \tag{2.132}$$

の性質を持つ．量子力学において，式 (2.132) を満たすような関数 $f_W(p,x)$ が何か存在するかどうかを考えてみよう．1 つの答えはウィグナー関数

$$f_W(p,x) = \int \rho\left(x+\frac{\eta}{2}, x-\frac{\eta}{2}\right) e^{-ip\eta/\hbar}\,d\eta \tag{2.133}$$

である．この関数は，$\rho(x,x')$ を $(x+x')/2$ と $(x-x')/2$ の関数とみなし，あらためて $(x+x')/2$ を x, $x-x'$ を η と書き，η に関してフーリエ (Fourier) 変換することにより得られる．

式 (2.133) が式 (2.132) を満たすことを確かめよう．まず,

$$\begin{aligned} \int f_W(p,x)\frac{dp}{2\pi\hbar} &= \int \rho\left(x+\frac{\eta}{2}, x-\frac{\eta}{2}\right)\left(\int e^{-ip\eta/\hbar}\frac{dp}{2\pi\hbar}\right)d\eta \\ &= \int \rho\left(x+\frac{\eta}{2}, x-\frac{\eta}{2}\right)\delta(\eta)\,d\eta = \rho(x,x) = P(x) \end{aligned} \tag{2.134}$$

より，式 (2.132) の 2 つめが満たされている．次に式 (2.128), (2.130) を用いれば,

$$P(p) = \rho(p,p) = \int \rho(x,x')e^{-ip(x-x')/\hbar}\,dx\,dx'$$

$$= \int \rho\left(y+\frac{\eta}{2}, y-\frac{\eta}{2}\right) e^{-ip\eta/\hbar}\, dy\, d\eta = \int f_W(p,y)\, dy \tag{2.135}$$

が得られるので，式 (2.132) の 1 つめも満たされている．ここで，変数を

$$\begin{aligned} x &= y+\eta/2, \\ x' &= y-\eta/2 \end{aligned} \tag{2.136}$$

と変換した．式 (2.132) より，$h(p,x)$ が p だけの関数か，あるいは x だけの関数のどちらかであるなら，

$$\langle h(p,x)\rangle = \int f_W(p,x)h(p,x)\frac{dp}{2\pi\hbar}\, dx \tag{2.137}$$

であることが分かる．しかしながら式 (2.137) は，一般の $h(p,x)$ に対しては正しくない．

ウィグナー関数 $f_W(p,x)$ は式 (2.132) を満たすけれども，運動量 p の粒子を位置 x に見いだす確率とみなすことはできない．というのは，$f_W(p,x)$ はいくつかの p と x の値に対して負になりうるからである．

練習問題　調和振動子のウィグナー関数を計算せよ．これは，常に $f_W(p,x)$ が正となる特別な場合である．

式 (2.133) では密度行列からウィグナー関数を導いた．逆に，ウィグナー関数から密度行列を導くことができて，

$$\int f_W\left(p, \frac{x+x'}{2}\right) e^{ip(x-x')/\hbar}\frac{dp}{2\pi\hbar} = \rho(x,x') \tag{2.138}$$

である．このように，$f_W(p,x)$ と $\rho(x,x')$ は同じ情報を含んでいる．

練習問題　自由粒子の密度行列の運動量表示が，

$$\rho(p,p') = 2\pi\hbar\delta(p-p')e^{-(p^2/2m)/kT} \tag{2.139}$$

となることを示せ．

2.8 N 粒子系の対称化密度行列

これから多数の，同一ボース粒子あるいは同一フェルミ粒子よりなる系の密度行列を議論する．用いる記号を下記にまとめておく．

記号	意味
D	区別可能
S	対称
A	反対称

まず自由粒子の場合を考えよう．ハミルトニアンは，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_k \nabla_k^2 \tag{2.140}$$

である．密度行列 ρ_D は微分方程式

$$\partial\rho_D/\partial\beta = -H\rho_D \tag{2.141}$$

を満たし，その解は，

$$\begin{aligned}&\rho_D(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2,\ldots,\boldsymbol{x}_N;\boldsymbol{x}'_1,\boldsymbol{x}'_2,\ldots,\boldsymbol{x}'_N;\beta)\\&\quad=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2}\exp\left[-\frac{m}{2\hbar^2\beta}\sum_k(\boldsymbol{x}_k-\boldsymbol{x}'_k)^2\right]\end{aligned} \tag{2.142}$$

で与えられる[4]．

一般に，粒子が互いに相互作用している場合は，

$$\begin{aligned}&\rho_D(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N;\boldsymbol{x}'_1,\ldots,\boldsymbol{x}'_N;\beta)\\&\quad=\sum_{\text{全状態}}e^{-\beta E_i}\psi_i(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N)\psi_i^*(\boldsymbol{x}'_1,\ldots,\boldsymbol{x}'_N)\end{aligned} \tag{2.143}$$

と書ける．粒子がボース統計に従う場合は，

$$\rho_S(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N;\boldsymbol{x}'_1,\ldots,\boldsymbol{x}'_N;\beta)$$

[4] ［訳注］原著では，2.8 節，2.9 節を通じ，変数表記に関して 1 次元のものと 3 次元のものが混在しているが，2.8 節は 3 次元，2.9 節は 1 次元の表記で統一した．

$$= \sum_{\text{対称状態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N) \psi_i^*(\boldsymbol{x}'_1, \ldots, \boldsymbol{x}'_N) \tag{2.144}$$

である．

粒子の置換 (permutation) を表す記号 P を導入する．例えば置換

$$\begin{array}{cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ P: & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ & 5 & 4 & 3 & 1 & 2 \end{array}$$

に対しては，

$$P\boldsymbol{x}_1 = \boldsymbol{x}_5$$

であり，ψ_i が対称状態なら，

$$\psi_i(P\boldsymbol{x}_k) = \psi_i(\boldsymbol{x}_k)$$

である．ρ_D から始めて ρ_S を作ることができる．例として2個の粒子の場合を考えよう．

$$\rho_D(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2; \boldsymbol{x}'_1, \boldsymbol{x}'_2; \beta) = \sum_{\text{全状態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) \psi_i^*(\boldsymbol{x}'_1, \boldsymbol{x}'_2)$$

において，$\boldsymbol{x}'_1$ と $\boldsymbol{x}'_2$ を交換すると，

$$\rho_D(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2; \boldsymbol{x}'_2, \boldsymbol{x}'_1; \beta) = \sum_{\text{全状態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) \psi_i^*(\boldsymbol{x}'_2, \boldsymbol{x}'_1)$$

となる．両者の平均をとると，

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}[\rho_D(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2; \boldsymbol{x}'_1, \boldsymbol{x}'_2; \beta) + \rho_D(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2; \boldsymbol{x}'_2, \boldsymbol{x}'_1; \beta)] \\ &\qquad = \sum_{\text{全状態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) \frac{1}{2} [\psi_i^*(\boldsymbol{x}'_1, \boldsymbol{x}'_2) + \psi_i^*(\boldsymbol{x}'_2, \boldsymbol{x}'_1)] \\ &\qquad = \sum_{\text{対称状態}} e^{-\beta E_i} \psi_i(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) \psi_i^*(\boldsymbol{x}'_1, \boldsymbol{x}'_2) \end{aligned}$$

が得られる．というのは，

$$\frac{1}{2}[\psi_i^*(\boldsymbol{x}'_1, \boldsymbol{x}'_2) + \psi_i^*(\boldsymbol{x}'_2, \boldsymbol{x}'_1)] = \begin{cases} \psi_i^*(\boldsymbol{x}'_1, \boldsymbol{x}'_2) & (\psi_i^* \text{が対称のとき}) \\ 0 & (\psi_i^* \text{が反対称のとき}) \end{cases}$$

だからである.

一般に群論による考察から,

$$\frac{1}{N!}\sum_P \psi(P\boldsymbol{x}_1,\ldots,P\boldsymbol{x}_N)=\begin{cases}\psi(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N) & \text{(対称のとき)}\\ 0 & \text{(対称以外のとき)}\end{cases} \tag{2.145}$$

を示すことができる. ここで $\sum_P$ は全ての置換に対して和をとることを意味する. 式 (2.145) を用いると, 粒子が N 個の場合,

$$\begin{aligned}&\rho_S(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N;\boldsymbol{x}'_1,\ldots,\boldsymbol{x}'_N;\beta)\\ &\qquad=\frac{1}{N!}\sum_P \rho_D(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N;P\boldsymbol{x}'_1,\ldots,P\boldsymbol{x}'_N;\beta)\end{aligned} \tag{2.146}$$

と書けるので, 分配関数は,

$$\begin{aligned}e^{-\beta F_S}&=\int \rho_S(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N;\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N;\beta)\,d^3\boldsymbol{x}_1\cdots d^3\boldsymbol{x}_N\\ &=\frac{1}{N!}\sum_P\int \rho_D(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N;P\boldsymbol{x}_1,\ldots,P\boldsymbol{x}_N;\beta)\,d^3\boldsymbol{x}_1\cdots d^3\boldsymbol{x}_N\end{aligned} \tag{2.147}$$

となる.

練習問題 相互作用のないボース気体の分配関数を導け.

まず式 (2.147) で式 (2.142) を用いると,

$$\begin{aligned}e^{-\beta F_S}=\frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2}\sum_P\int_V \exp\bigg\{&-\frac{m}{2\hbar^2\beta}\big[(\boldsymbol{x}_1-P\boldsymbol{x}_1)^2+\cdots\\ &+(\boldsymbol{x}_N-P\boldsymbol{x}_N)^2\big]\bigg\}\,d^3\boldsymbol{x}_1\cdots d^3\boldsymbol{x}_N\end{aligned} \tag{2.148}$$

と書ける. $\sum_P$ を行う際, 恒等置換 —— 積分すると V^N を与える —— から始め, 次に 2 粒子の置換, さらに 3 粒子の巡回置換へと進めていく. このとき組み合わせの数を考慮しなければならない.

解答 任意の置換は巡回置換に分解できる. 例えば,

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 5 & 3 & 2 & 4 & 6 & 1 \end{pmatrix} = (156)(23)(4) = \begin{pmatrix} 1 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 5 & 6 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ \downarrow & \downarrow \\ 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 \\ \downarrow \\ 4 \end{pmatrix} \tag{$*$}$$

である．ある置換が長さ ν の巡回置換 C_ν を含むと仮定する．ここで $\sum_\nu \nu C_\nu = N$ である．$\nu > 1$ に対しては，

$$\begin{aligned} h_\nu = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3\nu/2} &\int d^3\boldsymbol{x}_1\, d^3\boldsymbol{x}_2 \cdots d^3\boldsymbol{x}_\nu \\ &\times \exp\left\{ -\frac{m}{2\hbar^2\beta}\left[(\boldsymbol{x}_1 - \boldsymbol{x}_2)^2 + (\boldsymbol{x}_2 - \boldsymbol{x}_3)^2 + \cdots \right.\right. \\ &\left.\left. + (\boldsymbol{x}_{\nu-1} - \boldsymbol{x}_\nu)^2 + (\boldsymbol{x}_\nu - \boldsymbol{x}_1)^2\right]\right\}, \end{aligned} \tag{2.149}$$

$\nu = 1$ に対しては，

$$h_1 = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \int d^3\boldsymbol{x}_1 = V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2}$$

とする．このとき式 (2.148) は，

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!}\sum_P \left(\prod_\nu h_\nu^{C_\nu}\right) \tag{2.150}$$

と書ける．

$$\begin{aligned} &\int d^3\boldsymbol{y}\, \exp\left[-a(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{y})^2\right] \exp\left[-b(\boldsymbol{y} - \boldsymbol{z})^2\right] \\ &\qquad = \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{ab}{a+b}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{z})^2\right] \end{aligned} \tag{2.151}$$

を示すのは難しいことではない．式 (2.151) を用いて，

$$h_\nu = V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta\nu}\right)^{3/2} \tag{2.152}$$

を得る．次に，可能な置換を数えなければならない．$M(C_1, \ldots, C_q)$ を，

長さ 1 の巡回置換の数　C_1
長さ 2 の巡回置換の数　C_2
$\vdots$
長さ q の巡回置換の数　C_q

であるような置換の数とすると，

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!} \sum_{C_1 C_2 \cdots C_q} M(C_1, \ldots, C_q) \prod_{\nu} h_{\nu}^{C_\nu} \tag{2.153}$$

と書ける．$M(C_1, \ldots, C_q)$ を求める前に，$N = 6$, $C_1 = 3$, $C_3 = 1$, $C_2 = C_4 = C_5 = C_6 = 0$ の場合を考えてみよう．1 つの例は置換 $P = (5)(3)(2)(461)$ である．数列 $Q = 5, 3, 2, 4, 6, 1$ が P に対応していることに注意する[5]．つまり数列 Q から，$C_1 = 3$, $C_3 = 1$ の置換 P を一意的に作ることができる．ただし，$Q' = 2, 5, 3, 4, 6, 1$ や $Q'' = 5, 3, 2, 1, 4, 6$ からも，同様にして同じ P が得られる．実際，ここに説明した方法で置換 $P = (5)(3)(2)(461)$ が導かれる数列は，全部で $3! \times 3 = 18$ 通りあることは容易に分かる．

C の任意の組に一般化すると，同じ P を導く別の Q を得る方法が 2 つあることが分かる．

(a) 同じ長さの巡回置換はいれかえることができる
(b) 巡回置換の中では数を循環的におきかえることができる

同じ長さの巡回置換をいれかえる方法は $\prod_\nu C_\nu!$ 通り，巡回置換の中で数を循環的におきかえる方法は $\prod_\nu \nu^{C_\nu}$ 通り存在する．したがって，各々の P に対して同じ P を導く数列が $\prod_\nu C_\nu! \prod_\nu \nu^{C_\nu}$ 通り存在する．Q は全部で $N!$ 個あるので，

$$M(C_1, \ldots, C_q) = \frac{N!}{\prod_\nu C_\nu! \nu^{C_\nu}}$$

となり，これから，

$$e^{-\beta F_S} = \sum_{C_1 C_2 \cdots C_q} \prod_{\nu} \frac{h_\nu^{C_\nu}}{C_\nu! \nu^{C_\nu}} \tag{2.154}$$

が得られる．ここで，$\sum_\nu \nu C_\nu = N$ である．

式 (2.154) において和をとる代わりに，大正準集団（すなわち N を変数とする）の自由エネルギーを求めよう．

$$e^{-\beta F} = \sum_{N=1}^{\infty} e^{-\beta F_N} e^{N\mu\beta} \tag{2.155}$$

---

[5] ［訳注］76 ページの式 (*) と混同しないこと．

において，これまでどおり $\alpha = e^{\mu\beta}$ とすると，

$$e^{-\beta F} = \sum_{C_1 \cdots C_q \cdots} \prod_\nu \frac{h_\nu^{C_\nu}}{C_\nu! \nu^{C_\nu}} \alpha^{\nu C_\nu} = \sum_{C_1 \cdots C_q \cdots} \prod_\nu \frac{[h_\nu(\alpha^\nu/\nu)]^{C_\nu}}{C_\nu!}$$

となる．ここで，各 C_q は0から ∞ の値をとる．$\prod$ と $\sum$ を交換すると，

$$e^{-\beta F} = \prod_\nu \sum_{C_\nu=0}^{\infty} \frac{[h_\nu(\alpha^\nu/\nu)]^{C_\nu}}{C_\nu!} = \prod_\nu \exp\left(h_\nu \frac{\alpha^\nu}{\nu}\right) = \exp\left(\sum_\nu h_\nu \frac{\alpha^\nu}{\nu}\right)$$

を得るので，

$$\beta F = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{h_\nu \alpha^\nu}{\nu} = -\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} V \sum_\nu \frac{\alpha^\nu}{\nu^{5/2}} \tag{2.156}$$

である．この結果は前により簡単な方法で得た結果と同じである[6]．

高密度気体でない場合は，因子 $e^{-(mkT/2\hbar^2)(x-x')^2}$ のため，高温あるいは $\hbar \to 0$ の極限に対しては，恒等置換だけが重要である．このことは，量子効果は低温においてだけ現れることを意味する．

反対称の場合は，

$$\begin{aligned}&\rho_A(\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N; \boldsymbol{x}'_1, \ldots, \boldsymbol{x}'_N; \beta) \\ &\quad = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \rho_D(\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N; P\boldsymbol{x}'_1, \ldots, P\boldsymbol{x}'_N; \beta)\end{aligned}$$

であり，ここで，

$$(-1)^P = \begin{cases} 1 & (\text{偶置換の場合}) \\ -1 & (\text{奇置換の場合}) \end{cases}$$

である．

練習問題　式 (2.156) を導いた議論を修正して，相互作用のないフェルミ気体に対する結果を導け．

---

[6] ［訳注］ここで求めた F は，1.9節の g に相当する．式 (2.156) の F を g とし，$\rho = -\frac{1}{V}\frac{\partial g}{\partial \mu}$ を求めると，式 (1.67) の結果と一致する．

2.9 部分密度行列

N 粒子系に対し密度行列は,

$$\rho(x_1,\ldots,x_N;x_1',\ldots,x_N')=\sum_i w_i\varphi_i(x_1,\ldots,x_N)\varphi_i^*(x_1',\ldots,x_N') \tag{2.157}$$

と書ける．ここでは統計力学の場合に特化していないことに注意しよう．$p_1^2/2m$ の期待値を計算するために,

$$\begin{aligned}\left\langle\frac{p_1^2}{2m}\right\rangle &= \frac{1}{\mathrm{Tr}\,\rho}\mathrm{Tr}\left[\rho\frac{p_1^2}{2m}\right]\\ &= -\frac{1}{\mathrm{Tr}\,\rho}\frac{\hbar^2}{2m}\int\frac{\partial^2}{\partial x_1'^2}\rho(x_1,\ldots,x_N;x_1',\ldots,x_N')\bigg|_{x_i'=x_i}dx_1\cdots dx_N\\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\int\frac{\partial^2}{\partial x_1'^2}\rho_1(x_1;x_1')\bigg|_{x_1'=x_1}dx_1=\mathrm{Tr}\left[\rho_1\frac{p_1^2}{2m}\right]\end{aligned} \tag{2.158}$$

のように,

$$\rho_1(x;x')=\frac{\int\rho(x,x_2,\ldots,x_N;x',x_2,\ldots,x_N)\,dx_2\cdots dx_N}{\mathrm{Tr}\,\rho} \tag{2.159}$$

を定義する．ρ_1 は 1 粒子部分密度行列である．この行列を用いれば，例えば,

$$\left\langle\sum_k\frac{p_k^2}{2m}\right\rangle=-N\frac{\hbar^2}{2m}\int\frac{\partial^2}{\partial x'^2}\rho_1(x;x')\bigg|_{x'=x}dx=N\,\mathrm{Tr}\left[\rho_1\frac{p^2}{2m}\right] \tag{2.160}$$

として計算できる（粒子は本質的に同一であると仮定している）．同様に,

$$\left\langle\sum_k V(x_k)\right\rangle=N\int V(x)\rho_1(x;x)\,dx=N\,\mathrm{Tr}\,[\rho_1V] \tag{2.161}$$

である．2 粒子部分密度行列は,

$$\rho_2(x_1,x_2;x_1',x_2')=\frac{\int\rho(x_1,x_2,x_3,\ldots,x_N;x_1',x_2',x_3,\ldots,x_N)\,dx_3\cdots dx_N}{\mathrm{Tr}\,\rho} \tag{2.162}$$

で定義される．式 (2.162) から，2 粒子ポテンシャルエネルギー $V(x_1,x_2)$ は，期待値

$$\left\langle \sum_{i<j} V(x_i, x_j) \right\rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int V(x_1, x_2)\rho_2(x_1, x_2; x_1, x_2)\, dx_1\, dx_2 \tag{2.163}$$

を持つ．部分密度行列の特別な場合が分布関数である．1粒子分布関数は，

$$p_1(x) = \rho_1(x; x) \tag{2.164}$$

で定義され，2粒子分布関数は，

$$p_2(x, y) = \rho_2(x, y; x, y) \tag{2.165}$$

である．気体や液体のように一様な物質では，$p_1(x)$ は x に依存せず，$p_2(x, y)$ は距離 $|x - y|$ だけに依存する．

2.10　密度行列の摂動展開

統計力学における密度行列が，微分方程式

$$\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = -H\rho \tag{2.166}$$

を満たすことを思い出そう．式 (2.166) が厳密に解けるハミルトニアンはほとんどないが，H は，厳密に解けるようなハミルトニアン H_0 に近いかもしれない．そこで，

$$H = H_0 + H_1, \tag{2.167}$$

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial \beta} = -H_0\rho_0 \tag{2.168}$$

とする．

ρ は $\rho_0 = e^{-\beta H_0}$ に近いと考えてよいので，ρ_0 を用いて ρ を近似しよう．ρ は $e^{-\beta H_0}$ に近いので，$e^{\beta H_0}\rho$ は非常に緩やかに β に依存すると考えてよい．

$$\frac{\partial}{\partial \beta}(e^{\beta H_0}\rho) = H_0 e^{\beta H_0}\rho + e^{\beta H_0}\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = e^{\beta H_0}H_0\rho - e^{\beta H_0}H\rho = -e^{\beta H_0}H_1\rho \tag{2.169}$$

を0から β まで積分すると，$\beta = 0$ のとき，

$$e^{\beta H_0}\rho = 1$$

より,

$$e^{\beta H_0}\rho(\beta)-1=-\int_0^{\beta}e^{\beta' H_0}H_1\rho(\beta')\,d\beta' \tag{2.170}$$

となる．したがって,

$$\rho(\beta)=\rho_0(\beta)-\int_0^{\beta}\rho_0(\beta-\beta')H_1\rho(\beta')\,d\beta' \tag{2.171}$$

である．H_1 が小さければ，式 (2.171) の最後の項は小さく，近似式 $\rho\approx\rho_0$ に対する補正項になっている．補正項が小さければ，より正確な $\rho(\beta)$ の近似を得るのに，$\rho(\beta')$ の近似を用いることができる．例えば，$\rho(\beta')\approx\rho_0(\beta')$ と近似すれば,

$$\rho(\beta)\approx\rho_0(\beta)-\int_0^{\beta}\rho_0(\beta-\beta')H_1\rho_0(\beta')\,d\beta' \tag{2.172}$$

となる．$\rho(\beta')$ の新たな近似として式 (2.172) を用いれば，さらによい ρ の近似を求めることができる．この方法を続けることで,

$$\begin{aligned}\rho(\beta)=\rho_0(\beta)&-\int_0^{\beta}d\beta'\,[\rho_0(\beta-\beta')H_1\rho_0(\beta')]\\&+\int_0^{\beta}d\beta'\int_0^{\beta'}d\beta''\,[\rho_0(\beta-\beta')H_1\rho_0(\beta'-\beta'')H_1\rho_0(\beta'')]\\&-\int_0^{\beta}d\beta'\int_0^{\beta'}d\beta''\int_0^{\beta''}d\beta'''[\qquad\qquad]+\cdots\end{aligned} \tag{2.173}$$

を得る．容易に式 (2.173) を座標表示で書き直すことができる．例えば,

$$\int_{-\infty}^{\infty}|x''\rangle\langle x''|\,dx''=1$$

を用いて,

$$\begin{aligned}\rho(x,x';\beta)&=\langle x|\rho(\beta)|x'\rangle=\rho_0(x,x';\beta)\\&-\int_0^{\beta}\langle x|\rho_0(\beta-\beta')\left(\int|x''\rangle\langle x''|\,dx''\right)H_1\rho_0(\beta')|x'\rangle\,d\beta'+\cdots\end{aligned} \tag{2.174}$$

である．$H_1 = V(x)$ なら，

$$\langle x''|H_1\rho_0(\beta')|x'\rangle = V(x'')\rho_0(x'', x'; \beta')$$

なので，式 (2.174) は，

$$\begin{aligned}\rho(x, x'; \beta) &= \rho_0(x, x'; \beta) \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty}\int_0^{\beta} \rho_0(x, x''; \beta - \beta')V(x'')\rho_0(x'', x'; \beta')\, d\beta'\, dx'' + \cdots\end{aligned} \tag{2.175}$$

となる．

2.11　$F \le F_0 + \langle H - H_0\rangle_0$ の証明

摂動論が得られたいま，2.3 節で約束したように $F \le F_0 + \langle H - H_0\rangle_0$ が証明できる地点に来た．$V = H - H_0$ とする．F は式 $e^{-\beta F} = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(H_0+V)}$ から決まるので，最も明らかなアプローチは，摂動展開

$$\begin{aligned}e^{-\beta(H_0+V)} &= \rho, \\ e^{-\beta(H_0+V)} &= e^{-\beta H_0} - \int_0^{\beta} du\, e^{-(\beta-u)H_0}Ve^{-uH_0} \\ &\quad + \int_0^{\beta} du_1 \int_0^{u_1} du_2\, e^{-(\beta-u_1)H_0}Ve^{-(u_1-u_2)H_0}Ve^{-u_2H_0} - \cdots\end{aligned} \tag{2.176}$$

を用いて F の近似を求めることである．式 (2.176) のトレースをとると，

$$\begin{aligned}e^{-\beta F} &= \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(H_0+V)} = e^{-\beta F_0} - \int_0^{\beta} du\, \mathrm{Tr}\left[e^{-(\beta-u)H_0}Ve^{-uH_0}\right] \\ &\quad + \int_0^{\beta} du_1 \int_0^{u_1} du_2\, \mathrm{Tr}\left[e^{-(\beta-u_1)H_0}Ve^{-(u_1-u_2)H_0}Ve^{-u_2H_0}\right] - \cdots\end{aligned} \tag{2.177}$$

となる．$\mathrm{Tr}\, AB = \mathrm{Tr}\, BA$ を用いると，

$$e^{-\beta F} = e^{-\beta F_0} - \int_0^{\beta} du\, \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0}V\right]$$

$$+\int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} du_2 \,\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0} e^{(u_1-u_2)H_0} V e^{-(u_1-u_2)H_0} V\right] - \cdots \tag{2.178}$$

であることが分かる．

2 次の項は簡単にすることができる．$w = u_1 - u_2$, $x = u_1$ とすると積分は，

$$\int_A \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0} e^{wH_0} V e^{-wH_0} V\right] \tag{2.179}$$

となる．ここで A は図 2.4 で影をつけた部分である．一方，$w' = \beta - w$, $x' = \beta - x$ とすると積分は，

$$\int_{A'} \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0} e^{wH_0} V e^{-wH_0} V\right] \tag{2.180}$$

となる．式 (2.179) と (2.180) の平均をとると，式 (2.178) より，

$$e^{-\beta F} = e^{-\beta F_0} - \beta\,\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0} V\right] + \frac{\beta}{2}\int_0^\beta dw \,\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0} e^{wH_0} V e^{-wH_0} V\right] + \cdots \tag{2.181}$$

となることが分かる．$|m\rangle$, $|n\rangle$ を H_0 の固有状態，E_m, E_n をそれぞれ対応する固有値とすると，$\sum_m |m\rangle\langle m| = 1$ を用いて，

$$\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0} V\right] = \sum_n \langle n|e^{-\beta H_0} V|n\rangle = \sum_n e^{-\beta E_n} V_{nn}, \tag{2.182}$$

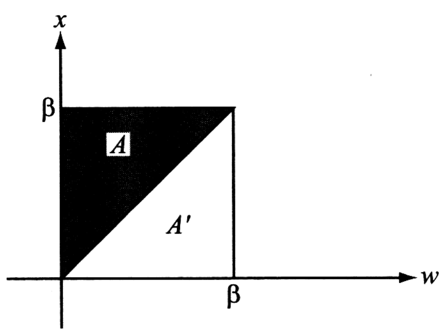


図 2.4 影のついた領域 A が式 (2.179) の積分範囲．

$$\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0}e^{wH_0}Ve^{-wH_0}V\right] = \sum_n \langle n|e^{-\beta H_0}e^{wH_0}V\sum_m |m\rangle\langle m|e^{-wH_0}V|n\rangle$$
$$= \sum_{nm} e^{-\beta E_n}e^{w(E_n-E_m)}V_{nm}V_{mn} \qquad (2.183)$$

である．これらを用いると，式 (2.181) は，

$$e^{-\beta F} = e^{-\beta F_0} - \beta\sum_n e^{-\beta E_n}V_{nn} + \frac{\beta}{2}\sum_{nm}\frac{e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_n}}{E_n-E_m}|V_{nm}|^2 + \cdots \qquad (2.184)$$

となる．$n=m$ の場合は，

$$\frac{e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_n}}{E_n-E_m} = e^{-\beta E_n}\frac{e^{\beta(E_n-E_m)}-1}{E_n-E_m} = \beta e^{-\beta E_n}$$

であることに注意しよう．F に対する展開を得るために，$F = F_0 + F_1 + F_2 + \cdots$ と書く．ここで F_1 は 1 次摂動，F_2 は 2 次摂動から来る項である．そうすると 2 次までで，

$$e^{-\beta F} = e^{-\beta F_0}e^{-\beta(F_1+F_2+\cdots)}$$
$$= e^{-\beta F_0}\left[1-\beta F_1-\beta F_2+\frac{\beta^2}{2}(F_1+F_2+\cdots)^2+\cdots\right]$$
$$= e^{-\beta F_0}\left[1-\beta F_1+\left(\frac{\beta^2}{2}F_1^2-\beta F_2\right)+\cdots\right] \qquad (2.185)$$

となる．ここで，

$$-e^{-\beta F_0}\beta F_1 = -\beta\sum_n e^{-\beta E_n}V_{nn},$$
$$e^{-\beta F_0}\left(\frac{\beta^2}{2}F_1^2-\beta F_2\right) = \frac{\beta}{2}\sum_{nm}\frac{e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_n}}{E_n-E_m}|V_{nm}|^2 \qquad (2.186)$$

とおけば，F の摂動展開を得る．これらの式を解いて，

$$F_1 = \frac{\mathrm{Tr}\left[Ve^{-\beta H_0}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0}\right]} = \langle V\rangle_{H_0}, \qquad (2.187)$$

$$F_2 = \frac{\beta}{2}\left[\frac{\sum_n V_{nn}e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}\right]^2 - \frac{1}{2}e^{\beta F_0}\sum_{n\neq m}\frac{e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_n}}{E_n-E_m}|V_{nm}|^2$$
$$-\frac{\beta}{2}\left[\frac{\sum_n |V_{nn}|^2e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}\right] \qquad (2.188)$$

を得る．コーシー (Cauchy)–シュヴァルツ (Schwarz) の不等式

$$\left|\sum_n a_n b_n\right|^2 \leq \left[\sum_n |a_n|^2\right]\left[\sum_n |b_n|^2\right]$$

を用いれば，正の実数 w_n からなる任意の組に対し，

$$\left[\frac{\sum_n w_n a_n}{\sum_n w_n}\right]^2 \leq \frac{\sum_n w_n |a_n|^2}{\sum_n w_n}$$

であることを容易に示すことができる．この不等式を式 (2.188) に用いると，

$$F_2 \leq -\frac{1}{2}e^{\beta F_0} \sum_{n \neq m} \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m} |V_{nm}|^2 \leq 0 \tag{2.189}$$

を得る．ここで，

$$H(\alpha) = H_0 + \alpha V$$

とし，$F(\alpha)$ を $H(\alpha)$ から計算した自由エネルギーとすれば，$F(0) = F_0$, $F(1) = F$ である．先の摂動解析から，

$$F(\alpha) = F_0 + \alpha F_1 + \alpha^2 F_2 + O(\alpha^3)$$

なので $F'(0) = F_1$ である．全ての α に対して，

$$F''(\alpha) \leq 0 \tag{2.190}$$

が証明できれば，$F(\alpha)$ は上に凸で（図 2.5），直線 $F(0) + \alpha F'(0) = F_0 + \alpha F_1$ より下になる．このことから，

$$F \leq F_0 + F_1 = F_0 + \langle V \rangle_{H_0}$$

あるいは，

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_{H_0} \tag{2.191}$$

が結論でき，これが証明されるべきことであった．

式 (2.190) を証明するために，各 α に対して，$F(\alpha)$ に摂動解析を適用する．すなわち，

$$F(\alpha + \gamma) = F_0(\alpha) + \gamma F_1(\alpha) + \gamma^2 F_2(\alpha) + O(\gamma^3)$$

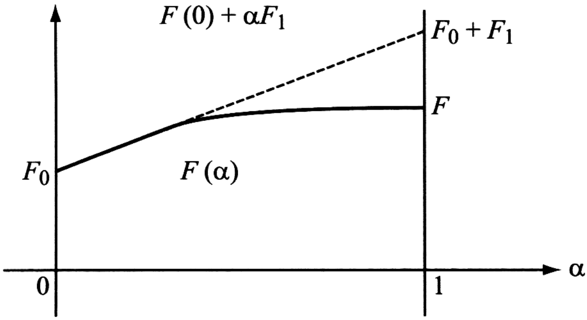


図 2.5　$F(\alpha)$ が上に凸の場合の解.

と書く. ここで, $F_0(\alpha) = F(\alpha)$, $\gamma F_1(\alpha)$ と $\gamma^2 F_2(\alpha)$ は, 式 (2.187) から (2.189) までにおいて, H_0 を $H(\alpha)$ で, H を $H(\alpha+\gamma) = H(\alpha) + \gamma V$ でおきかえたものである. 式 (2.189) の結果は,

$$F_2(\alpha) \leq 0$$

を示しており, したがって,

$$F''(\alpha) = \frac{d^2}{d\gamma^2} F(\alpha+\gamma)\bigg|_{\gamma=0} = 2F_2(\alpha) \leq 0$$

となる. これで式 (2.190) が証明されたので, 式 (2.191) の証明が完了したことになる.

F_0 に同定理を適用すると,

$$F_0 \leq F + \langle -V \rangle_H \tag{2.192}$$

を得, 式 (2.191) と (2.192) を合わせると,

$$F_0 + \langle V \rangle_H \leq F \leq F_0 + \langle V \rangle_{H_0} \tag{2.193}$$

であることが分かる. F のより正確な近似は, F_2 までを含め,

$$F \approx F_0 + \langle V \rangle_{H_0} + \frac{\beta}{2} \langle V \rangle_{H_0}^2 - \frac{1}{2} \left\langle \int_0^\beta dw\, e^{wH_0} V e^{-wH_0} V \right\rangle_{H_0} \tag{2.194}$$

となる.

第3章　経路積分

3.1　密度行列の経路積分による定式化

すでに，密度行列が微分方程式

$$\hbar \frac{\partial \rho(u)}{\partial u} = -H\rho(u) \tag{3.1}$$

を満たし，形式解

$$\rho(u) = e^{-Hu/\hbar} \tag{3.2}$$

を持つことを示した．u はまた，時間の次元を持つ $\beta\hbar$ に定義し直すことができたことに注意しよう．さらにこの「時間」u を長さ ε $(n\varepsilon = u)$ の部分に分割して次のように，ρ が徐々に発展するような形式

$$\begin{aligned}\rho(u) &= e^{-H\varepsilon/\hbar}e^{-H\varepsilon/\hbar}\cdots e^{-H\varepsilon/\hbar}\\ &= \rho_\varepsilon\rho_\varepsilon\cdots\rho_\varepsilon \quad (n\text{ 項の積})\end{aligned} \tag{3.3}$$

に表すことができる．密度行列の座標表示 $\rho(x, x'; u)$ において，この形式解は，

$$\rho(x, x'; u) = \int\cdots\int \rho(x, x_{n-1}; \varepsilon)\rho(x_{n-1}, x_{n-2}; \varepsilon)\cdots\rho(x_1, x'; \varepsilon)dx_1\cdots dx_{n-1} \tag{3.4}$$

のように表される[1]．上の式を理解するには，これを図 3.1 のように表現するのが便利である．x' から出発した粒子が中間のステップ x_1，x_2，…，x_{n-1}

---

[1] ［原注］ε をできるだけ小さくしたい理由はもちろん，後で分かるように ρ の高温における漸近的な振る舞いが容易に求まるからである．

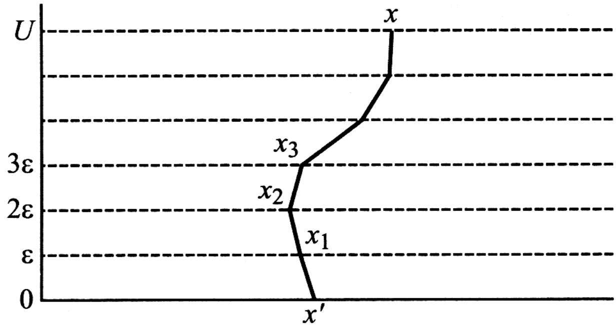


図 3.1 経路 $x_1, x_2, \ldots$ を通って x' から x へ移動する粒子.

を経て x へ到達する．これを「経路」と定義する．x' で始まり x で終わる粒子の $\rho(x, x'; u)$ の全振幅は全ての可能な経路の和をとること，すなわち中間座標 x_i の全ての可能な値について和をとることにより得られる．時間の増分 ε をゼロに近づけるとすると，中間変数についての積分は無限個となり，式 (3.4) は象徴的に

$$\rho(x, x'; U) = \iint \Phi[x(u)]\ \mathscr{D}x(u) \tag{3.5}$$

と書くことができる．ここで，

$$\Phi[x(u)] = \lim_{\substack{\varepsilon \to 0 \\ n\varepsilon = u}} \rho(x, x_{n-1}; \varepsilon)\rho(x_{n-1}, x_{n-2}; \varepsilon) \cdots \rho(x_1, x'; \varepsilon) \tag{3.6}$$

および

$$\mathscr{D}x(u) = \lim_{n \to \infty} dx_1\, dx_2 \cdots dx_{n-1}$$

である．式 (3.5) においては，全ての可能な経路を考慮しなければならないのであるが，実際は全ての区間で，$\rho(x, x'; \varepsilon)$ が小さすぎない限られた経路の集合のみが主に積分に寄与する．例えば小さい ε については，

$$\rho(x, x'; \varepsilon) \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}} e^{-(m/2\hbar\varepsilon)(x-x')^2}$$

となるのが分かっていて，これは自由粒子の密度行列である[2]．$|x - x'| > \sqrt{2\hbar/m}\sqrt{\varepsilon}$ であれば，項 $\rho(x, x'; \varepsilon)$ は小さく，それゆえ適度に滑らかな経路が主に寄与する．ここで，まず自由粒子について，次にポテンシャルに束縛された粒子についての Φ をもっと明確な形で求めよう．

自由粒子

この場合，ハミルトニアンは，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{3.7}$$

である．以前に求めたように，

$$\rho(x, x'; \varepsilon) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}} e^{-(m/2\hbar\varepsilon)(x-x')^2} \tag{3.8}$$

であり，さらに，

$$\begin{aligned}\rho(x, x'; U) = \lim_{\varepsilon\to 0} \int \cdots \int \exp\biggl\{ -\frac{m\varepsilon}{2\hbar}\biggl[\left(\frac{x - x_{n-1}}{\varepsilon}\right)^2 \\ + \left(\frac{x_{n-1} - x_{n-2}}{\varepsilon}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{x_1 - x'}{\varepsilon}\right)^2 \biggr]\biggr\} \\ \times \frac{dx_1}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}} \frac{dx_2}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}} \cdots \frac{dx_{n-1}}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}}\end{aligned} \tag{3.9}$$

である．ゆえに，自由粒子の場合は，

$$\Phi[x(u)] = \lim_{\varepsilon\to 0} \exp\left\{ -\frac{m\varepsilon}{2\hbar}\left[\left(\frac{x - x_{n-1}}{\varepsilon}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{x_1 - x'}{\varepsilon}\right)^2 \right]\right\} \tag{3.10}$$

となる．間隔 ε を小さくすると，

$$\frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon} \to \left.\frac{dx(u)}{du}\right|_{u=k\varepsilon} \equiv \left.\dot{x}(u)\right|_{u=k\varepsilon}$$

となるので，式 (3.10) は，

$$\Phi[x(u)] = \exp\left\{ -\frac{1}{\hbar}\int_0^U \frac{m}{2}\left[\dot{x}(u)\right]^2 du \right\} \tag{3.11}$$

となる．

---

[2] ［訳注］2.4 節．

ポテンシャル $V(x)$ の1次元空間中を運動する粒子

この場合は，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

である．ρ についての微分方程式は，

$$-\hbar\frac{\partial \rho}{\partial u} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho + V(x)\rho \tag{3.12}$$

と書ける．無限小「時間」間隔 ε において，この粒子はポテンシャル $V(x)$ によるわずかな補正を除いて自由に運動していると考えてよいであろう．よい近似として，

$$\delta\rho = -\frac{V(x)}{\hbar}\varepsilon\rho_{\text{自由粒子}} \tag{3.13}$$

が成り立つ．これは以下のようにして示すことができる．摂動論から，

$$\delta\rho(x, x'; \varepsilon) \approx -\int_{-\infty}^{\infty} dx'' \int_0^{\varepsilon} \rho_0(x, x''; \varepsilon - u)V(x'')\rho_0(x'', x'; u)\frac{du}{\hbar} \tag{3.14}$$

が得られ[3]，いまの場合 $\rho_0 = \rho_{\text{自由粒子}}$ である．小さい ε に対して，$\rho_{\text{自由粒子}}$ は非常に局所的なガウス分布関数であり，x'' に関する積分に対する主な寄与は，

$$x_0 = \frac{ux + (\varepsilon - u)x'}{\varepsilon}$$

とすると $x'' = x_0$ の近傍にあることを示すことができる．よって，小さい ε に対して式 (3.14) は，

$$\begin{aligned}\delta\rho(x, x'; \varepsilon) &\approx -\int_0^{\varepsilon} \frac{du}{\hbar}V(x_0)\int_{-\infty}^{\infty} dx''\, \rho_0(x, x''; \varepsilon - u)\rho_0(x'', x'; u) \\ &= -\int_0^{\varepsilon} \frac{du}{\hbar}V(x_0)\rho_{\text{自由粒子}}(x, x'; \varepsilon)\end{aligned} \tag{3.15}$$

と書くことができる．さらに $x \approx x'$ とすると，x_0 も x の近傍にあり，$V(x_0)$ は積分範囲において定数とみなせる．よって，式 (3.15) は $|x - x'|$ と ε が共に小さいという仮定の下に，式 (3.13) つまり，

$$\delta\rho(x, x'; \varepsilon) \approx -\frac{\varepsilon}{\hbar}V(x)\rho_{\text{自由粒子}}(x, x'; \varepsilon)$$

---

[3]［訳注］式 (2.175).

と一致する．

いうまでもなく，$|x-x'|$ が大きくなるにつれ，$\int_0^\varepsilon V(x_0)du \approx \varepsilon V(x)$ は不正確になっていく．だから，$\varepsilon V(x)$ とする代わりに

$$\varepsilon\left[\frac{V(x)+V(x')}{2}\right] \quad \text{あるいは，} \quad \varepsilon V\left(\frac{x+x'}{2}\right)$$

のように書いた方がよいとも考えられる．しかし，ここでは式 (3.13) で十分であって，

$$\rho(\varepsilon) \approx \rho_{\text{自由粒子}}(\varepsilon)\left[1-\frac{V(x)}{\hbar}\varepsilon\right] \approx \rho_{\text{自由粒子}}(\varepsilon)e^{-V(x)\varepsilon/\hbar} \tag{3.16}$$

が得られる．ゆえに，

$$\rho(x,x';\varepsilon) \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}}\exp\left[-\frac{m(x-x')^2}{2\hbar\varepsilon}-\frac{\varepsilon V(x)}{\hbar}\right] \tag{3.17}$$

となる．$\rho(x,x';\varepsilon)$ を得るためには，自由粒子の x から x' までの「経路」の各微小区間について，補正 $e^{-V(x)\varepsilon/\hbar}$ を追加すればよい．よって $\varepsilon \to 0$ に対して，

$$\begin{aligned}\rho(x,x';U) &= \iint \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2}+V(x(u))\right]du\right\}\mathscr{D}x(u) \qquad (3.18)\\ &\equiv \iint \Phi[x(u)]\,\mathscr{D}x(u)\end{aligned}$$

となる．ここで，$x(0)\equiv x'$ および $x(U)\equiv x$ である．したがって，

$$\Phi[x(u)] = \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2}+V(x(u))\right]du\right\} \tag{3.18a}$$

である．自由エネルギーは，$U=\beta\hbar$ とすると，

$$\begin{aligned}e^{-\beta F} &= \int \rho(x,x;U)\,dx\\ &= \int\left\{\iint \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2}+V(x(u))\right]du\right\}\mathscr{D}x(u)\right\}_{x(0)=x(U)=x} dx\end{aligned} \tag{3.19}$$

から得られる．

Φ についての一般的な表式を得たので，ここでは，どの「経路」が最も重要であるのかについて考えてみる．もし，ポテンシャルの位置依存性が小さいのであれば，まっすぐな経路の寄与が大きい．これは長い経路は「速度」の2乗平均 $[\dot{x}(u)]^2$ が大きく，よって重み汎関数 $\Phi[x(u)]$ の指数部分がより大きな絶対値を持った負の値になるからである．では，ポテンシャルの位置依存性が大きい場合はどうか？ 簡単のために x が増すとともにポテンシャルの値も増すとする．この場合は，図3.2の経路1のような直線的な経路が Φ への大きな寄与を与えるとは限らない．というのも，ポテンシャルの積分値が2や3のような経路よりも大きいからである．経路2のような直線から大きく外れた経路について考えてみると，経路上で $V(x)$ は小さくなるが，$\dot{x}$ は大きくなる．この場合，$\dot{x}$ の増加は経路上でのポテンシャルの減少を上回っている．よって，最も重要な経路はポテンシャルの積分値が運動エネルギーの増加によって相殺されるよりもまだ小さい場合であると考えられる（図3.2に象徴的に示されている経路3）．

古典論的極限においては，温度は高く U は小さい．ここでは古典論における分配関数を求め，量子論におけるそれとの関係を調べよう．式(3.18)より，

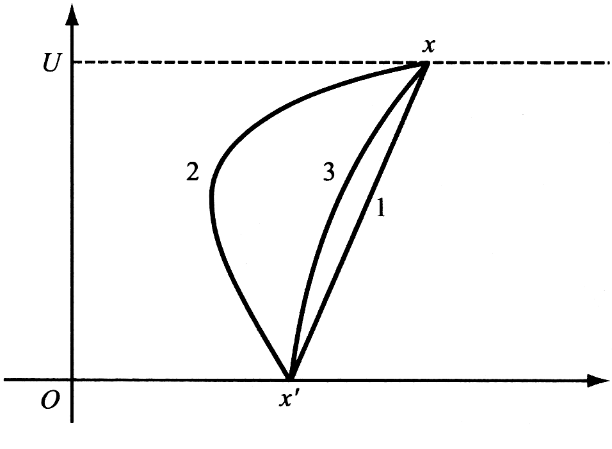


図 3.2　x' と x の間の3つの経路.

$$\rho(x,x;U) = \iint\limits_{x(0)=x(U)=x} \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2} + V(x(u))\right] du\right\} \mathscr{D}x(u) \tag{3.20}$$

である．最も重要な経路が $V(x(u)) \approx V(x)$ を満たすものとすると，式 (3.19) は，

$$\begin{aligned}\rho(x,x;U) &\approx \exp\left[-\frac{U}{\hbar}V(x)\right] \iint\limits_{x(0)=x(U)=x} \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2}\,du\right] \mathscr{D}x(u) \\ &= \exp\left[-\frac{U}{\hbar}V(x)\right] \rho_{\text{自由粒子}}(x,x;U) \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}} \exp\left[-\frac{UV(x)}{\hbar}\right] \end{aligned} \tag{3.21}$$

と近似できる．式 (3.21) は式 (3.17) の特別な場合にすぎない．しかし，式 (3.21) の導出過程より，古典論的極限による誤差の傾向を知ることができる．つまり，ここでは最も重要な経路において $x(u) \approx x$ と仮定したが，実際は，最も重要な経路は $\int_0^U [m\dot{x}(u)^2/2 + V(x(u))]\,du$ を最小にするような経路であり，そのような経路では，$V(x(u))$ が $V(x)$ より小さくなる傾向にある．それゆえ，

$$\rho_{\text{古典論}}(x,x;U) < \rho(x,x;U) \tag{3.22}$$

となる．古典論的な分配関数は，

$$e^{-\beta F_{\text{古典論}}} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{古典論}}(x,x;U)\,dx = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-UV(x)/\hbar}\,dx \tag{3.23}$$

であり，式 (3.22) より，

$$F_{\text{古典論}} \gtrsim F \tag{3.24}$$

を得る．

式 (3.21) が経路積分のよい近似となるための条件を見つけるために，

$$\frac{1}{\hbar}\int_0^U \frac{m\dot{x}^2}{2}\,du \gg 1$$

であるような経路はあまり積分に寄与しないことに注意する．コーシー–シュ

ヴァルツの不等式から，

$$\left| \int_a^b fg du \right|^2 \leq \int_a^b |f|^2 du \int_a^b |g|^2 du$$

である．$f = \dot{x}$ および $g = 1$ とすると，$0 \leq u_1 \leq U$ に対し，

$$|x(u_1) - x(0)|^2 = \left| \int_0^{u_1} \dot{x}(u) du \right|^2 \leq \left[\int_0^{u_1} \dot{x}^2(u) du \right] u_1 \leq \left(\int_0^{u_1} \dot{x}^2 du \right) U \tag{3.25}$$

となる．これから，重要な経路に対して $(m/2\hbar U)|x(u_1) - x(0)|^2 < 1$ となる．d を $0 \leq u_1 \leq U$ での $|x(u_1) - x(0)|$ の最大値とすると，大きく積分に寄与する経路は，

$$\frac{mkTd^2}{2\hbar^2} \leq 1 \tag{3.26}$$

を満たす．

1 K における水素原子に対して，式 (3.26) から $d \leq 9$ Å が得られる．1 K での酸素原子では，$d \leq 2.5$ Å であり，100 K では $d \leq 0.25$ Å である．

経路の変化が d を超えてもほとんど変化がない程度に，ポテンシャルがゆっくりと変化する場合，式 (3.21) はよい近似である．それゆえ，常温での重い粒子に対しては古典統計力学で取り扱うことができるであろう．しかしながら，古典論的近似は液体ヘリウムや金属中の電子，温度が低すぎる場合は固体に対してすら適用することができない．

ここでの統計力学の定式化について，いくつか留意すべき点を述べておく．

1. ここでは座標が 1 つしかない場合のみについて議論してきた，しかし，自由度 N への拡張は自明である．$x^{(1)}, x^{(2)}, \ldots, x^{(N)}$ を座標とすると $\mathscr{D}x(u)$ は，

$$\mathscr{D}x(u) = \lim_{n \to \infty} dx_1^{(1)} dx_1^{(2)} \cdots dx_1^{(N)} dx_2^{(1)} \cdots dx_2^{(N)} \cdots dx_n^{(N)} \tag{3.27}$$

となる．

2. 式 (3.1) の "u" を "iu" におきかえるとシュレーディンガー方程式になる．統計力学と同様の方法で量子力学も経路積分で定式化できる．経路積分の指数関数が実数であるため，数学者にとっては統計力学の方が扱いやすい．

3. ここでの経路積分の定式化において（粒子が現れたり消滅したりする）相対論や（連続でなく離散的な変数である）スピンについては取り扱わなかった．こういった効果がある場合は，近似的にしか議論できない[4]．実際，スピンはここでの定式化の中に組み込むことが**できる**が $\mathscr{D}x(u)$ を差が無限小の経路の集合であるとはもはや解釈できない．

3.2 経路積分の計算

これから，経路積分の計算テクニックとして以下の 2 つについて議論する．

1. 指数部分が $\dot{x}$, x について 2 次の場合は厳密に計算できるということ．

2. 摂動展開．

$x(0) = x_1$, $x(U) = x_2$ として式

$$f(x_2, x_1, U) = \iint \exp\left\{ -\frac{1}{\hbar}\int_0^U \frac{m[\dot{x}(u)]^2}{2}\,du \right\}\mathscr{D}x(u) \tag{3.28}$$

について考える．これは自由粒子の密度行列要素である．各々の経路を xu 平面での直線経路について展開しよう．直線経路を $\boldsymbol{x}(u)$ とする[5]．すると，

$$x(u) = \boldsymbol{x}(u) + y(u) \tag{3.29}$$

であり，

$$f(x_2, x_1, U) = \iint \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\frac{m}{2}\int_0^U \left(\dot{\boldsymbol{x}}(u) + \dot{y}(u)\right)^2\,du \right]\mathscr{D}y(u) \tag{3.30}$$

である．いま，

$$\frac{d\boldsymbol{x}(u)}{du} = \frac{x_2 - x_1}{U} = v = (\text{速度}) \tag{3.31}$$

であるから，

$$\int_0^U [\dot{\boldsymbol{x}} + \dot{y}]^2\,du$$

---

[4] ［訳注］こうした問題を正確に取り扱うことができるように，現在では経路積分の方法はより一般化され広く用いられている．詳しくは，たとえば，大貫義郎ほか『経路積分の方法』（現代物理学叢書，岩波書店 (2000)）などを参照．スピン系の経路積分については例えば，アルトランド，サイモンズ著（新井正男ほか訳）『凝縮系物理における場の理論（上）』吉岡書店 (2009) の 3.3.5 節などを参照のこと．

[5] ［訳注］この節では，$\boldsymbol{x}(u)$ は一般に古典論的な経路を表しており，ベクトルではない．

$$= \int_0^U (v^2 + 2v\dot{y} + \dot{y}^2)\,du = v^2 U + 2v\,[y(U) - y(0)] + \int_0^U \dot{y}^2\,du \tag{3.32}$$

となる．さらに，$y(U) = y(0) = 0$ であるから，

$$f(x_2, x_1, U) = \exp\left[-\frac{mv^2 U}{2\hbar}\right] \iint \exp\left[-\frac{m}{2\hbar}\int_0^U \dot{y}^2\,du\right] \mathscr{D}y \tag{3.33}$$

を得る．ゆえに，経路積分を端点と U に依存する係数と，U にのみ依存する経路積分とに分解することができた．

$$\iint_{y(0)=y(U)=0} \exp\left[-\frac{m}{2\hbar}\int_0^U \dot{y}^2\,du\right] \mathscr{D}y = F(U)$$

とおくと，

$$\rho(x_2, x_1; U) = F(U) \exp\left[-m(x_2 - x_1)^2/2\hbar U\right] \tag{3.34}$$

を得る．

$$\rho(x, y; u_1 + u_2) = \int dx'\ \rho(x, x'; u_2)\rho(x', y; u_1) \tag{3.35}$$

を用いて，$F(U)$ に関する方程式が得られる．

読者は $F(u)$ に関する方程式を導き，連続で最も一般的な解が

$$F(U) = \sqrt{m/2\pi\hbar U}\, e^{\alpha U} \tag{3.36}$$

であることを示すこと．ここで α は任意の定数である．物理的には，α の値は重要でない．なぜなら，ポテンシャルの基準点を変えたとしても，α の値は変わるが物理は変わらないからである．実のところ，物理量 A の期待値は，

$$\langle A \rangle = \frac{\mathrm{Tr}\,\rho A}{\mathrm{Tr}\,\rho} \tag{3.37}$$

で与えられるため，$F(U)$ は除算によって消えてしまい，全く式に現れない．しかし，α がゼロであることは ρ の他の計算方法によって，すでに分かっている（式 (3.8)）．

調和振動子の経路積分

$$f(x_2, x_1; U) = \iint \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\right] du\right\} \mathscr{D}x$$

について考えよう．各々の経路を密度行列 ρ への寄与が最もが大きい経路について展開する．この経路については，

$$\int_0^U G(u)\,du = \int_0^U \left[\frac{m\dot{\boldsymbol{x}}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2}\boldsymbol{x}^2\right] du = \text{最小}$$

で，ここで $x(0) = x_1$ および $x(U) = x_2$ である．したがって，この被積分関数はオイラー (Euler) 方程式を満たさねばならない．すなわち，

$$\frac{\partial}{\partial u}\frac{\partial G(u)}{\partial \dot{\boldsymbol{x}}} - \frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{x}} = 0 \quad \text{つまり} \quad m\ddot{\boldsymbol{x}} - m\omega^2\boldsymbol{x} = 0 \tag{3.38}$$

であり，この方程式の一般解は，

$$\boldsymbol{x} = Ae^{+\omega u} + Be^{-\omega u}$$

となる．任意の経路について，

$$x = \boldsymbol{x} + y$$

と書くと $y(0) = 0,\, y(U) = 0$ であり，u についての積分は，

$$\begin{aligned}
&\int_0^U \left[\frac{m}{2}(\dot{\boldsymbol{x}} + \dot{y})^2 + \frac{m\omega^2}{2}(\boldsymbol{x} + y)^2\right] du \\
&\quad = \int_0^U \frac{m}{2}[\dot{\boldsymbol{x}}^2 + 2\dot{\boldsymbol{x}}\dot{y} + \dot{y}^2 + \omega^2\boldsymbol{x}^2 + 2\omega^2\boldsymbol{x}y + \omega^2 y^2]\,du \\
&\quad = \frac{m}{2}\int_0^U (\dot{\boldsymbol{x}}^2 + \omega^2\boldsymbol{x}^2)\,du + \frac{m}{2}\int_0^U (2\dot{\boldsymbol{x}}\dot{y} + 2\omega^2\boldsymbol{x}y)\,du \\
&\quad\quad + \frac{m}{2}\int_0^U (\dot{y}^2 + \omega^2 y^2)\,du
\end{aligned}$$

となる．ここで，

$$\int_0^U 2\dot{\boldsymbol{x}}\dot{y}\,du = 2y\dot{\boldsymbol{x}}\Big|_0^U - \int_0^U 2\ddot{\boldsymbol{x}}y\,du$$

である．$y(0) = 0$ および $y(U) = 0$ であり，$\boldsymbol{x}$ はオイラー方程式を満たすので

$$\int_0^U 2(\dot{\boldsymbol{x}}\dot{y} + \omega^2\boldsymbol{x}y)\,du = \int_0^U 2y(-\ddot{\boldsymbol{x}} + \omega^2\boldsymbol{x})\,du = 0$$

となる．すなわち，古典論的な経路についての展開により，この経路からのずれに対する線形項が消去された．よって，

$$f(x_2, x_1; U) = \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left(\frac{m}{2}\dot{\boldsymbol{x}}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\boldsymbol{x}^2\right) du\right] F(U)$$

と書くことができる．ここで，

$$F(U) = \iint \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left(\frac{m}{2}\dot{y}^2 + \frac{m\omega^2}{2}y^2\right) du\right] \mathscr{D}y(u)$$

であり，$y(0) = 0$ および $y(U) = 0$ である．この $F(U)$ は端点 x_1, x_2 に依存しない因子である．こうして古典論的な経路についての展開により，経路積分を，端点と U にのみ依存する因子と，U にのみ依存する別の経路積分とに分解することができた．x_1 と x_2 についての重要な依存性は単に最小化の微分方程式 (3.38) を境界条件 $x(0) = x_1$ および $x(U) = x_2$ の下に解き，積分

$$\int_0^U \left(\frac{m}{2}\dot{\boldsymbol{x}}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\boldsymbol{x}^2\right) du$$

を計算するだけで求まる．実際，この積分ですら，簡単化できる．つまり，

$$\int_0^U \frac{m}{2}\dot{\boldsymbol{x}}^2\, du = \frac{m}{2}\boldsymbol{x}\dot{\boldsymbol{x}}\Big|_0^U - \int_0^U \frac{m}{2}\boldsymbol{x}\ddot{\boldsymbol{x}}\, du$$

であり，これから，

$$\int_0^U \frac{m}{2}(\dot{\boldsymbol{x}}^2 + \omega^2\boldsymbol{x}^2)\, du = \frac{m}{2}\boldsymbol{x}\dot{\boldsymbol{x}}\Big|_0^U + \int_0^U \frac{m\boldsymbol{x}}{2}(-\ddot{\boldsymbol{x}} + \omega^2\boldsymbol{x})\, du = \frac{m}{2}\boldsymbol{x}\dot{\boldsymbol{x}}\Big|_0^U$$

が得られる[6]．

新たな問題として，2つの相互作用する系があり，その1つは調和振動子であるとしよう．x を振動子の位置とし，q をもう1つの系でのそれとする．ハミルトニアンとしては，

$$H = \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 + \frac{M\dot{q}^2}{2} + V(q) - \gamma xq$$

を考える．分配関数は，

$$Q = \iint \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left(\frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} - \gamma q(u)x(u)\right) du\right]$$

6 ［原注］計算結果については式 (2.83) を参照せよ．

$$\times \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left(\frac{M\dot{q}^2}{2}+V(q)\right)du\right]\mathscr{D}x\,\mathscr{D}q$$

である．一般的にこの経路積分を計算することはできないが，座標 x については積分可能である．そのためには，

$$F[q(u)] = \iint \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left(\frac{m\dot{x}^2}{2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}-\gamma qx\right)du\right]\mathscr{D}x$$

を求めなければならない．この積分は，調和振動子に対して用いたのと同じ方法で計算できる．もっと一般的には，

$$F_1(f;x,x') = \iint_{\substack{x(0)=x\\x(U)=x'}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left(\frac{m\dot{x}^2}{2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}+if(u)x(u)\right)du\right]\mathscr{D}x$$

を求めることができる．結果は，

$$F_1[f;x,x'] = \sqrt{m\omega/2\pi\hbar\sinh\omega U}\,e^{-\Phi/\hbar} \tag{3.39}$$

であり，ここで，

$$\begin{aligned}\Phi = \frac{1}{4m\omega}\int_0^U\int_0^U e^{-\omega|u-u'|}f(u)f(u')\,du\,du' + \frac{m\omega}{2\sinh\omega U}\\ \times\left[(x^2+x'^2)\cosh\omega U - 2xx' + 2A(xe^{\omega U}-x') + 2B(x'e^{\omega U}-x)\right.\\ \left.+(A^2+B^2)e^{\omega U}-2AB\right]\end{aligned} \tag{3.40}$$

であり，さらに，

$$\begin{aligned}A &= \frac{i}{2m\omega}\int_0^U e^{-\omega u}f(u)\,du,\\ B &= \frac{i}{2m\omega}\int_0^U e^{-\omega(U-u)}f(u)\,du\end{aligned} \tag{3.41}$$

である．いま，

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}[f] &= \left\langle \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^U f(u)x(u)\,du\right]\right\rangle_{\text{調和振動子}}\\ &= \frac{\int F_1(f;x,x)\,dx}{\int F_1(0;x,x)\,dx}\end{aligned} \tag{3.42}$$

とおくと

$$\mathfrak{E}[f] = \exp\left[-\frac{1}{4m\omega\hbar}\int_0^U\int_0^U \frac{\cosh\omega(|u-u'|-\frac{1}{2}U)}{\sinh\frac{1}{2}\omega U} f(u)f(u')\,du\,du'\right] \tag{3.43}$$

という結果にたどり着く．区間 $0 \le u \le U$ の外の f を周期 U の周期関数とすると，

$$\mathfrak{E}[f] = \exp\left[-\frac{1}{4m\omega\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\int_0^U e^{-\omega|u-u'|} f(u)f(u')\,du\,du'\right] \tag{3.43a}$$

と書くことができる．$F_1(f;x,x)$ を求めるもう1つの方法は，$f(u)$ および $x(u)$ を

$$x(u) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\left(a_n\cos\frac{2\pi nu}{U} + b_n\sin\frac{2\pi nu}{U}\right),$$

$$f(u) = f_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\left(f_n\cos\frac{2\pi nu}{U} + g_n\sin\frac{2\pi nu}{U}\right)$$

とフーリエ級数に展開することである．このとき経路積分

$$F_1[f] = \int F_1(f;x,x)\,dx$$

は，

$$F_1[f] = \iiint\cdots\int da_0\,da_1\cdots db_1\,db_2\cdots \times\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left(\frac{m\dot{x}^2}{2}+\frac{m\omega^2}{2}x^2+if(u)x(u)\right)du\right]$$

のように書けて容易に計算できる[7]．

[7] ［原注］関係式

$$\frac{1}{2a^2} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\cos n\theta}{n^2+a^2} = \frac{\pi}{2a}\frac{\cosh(\pi-|\theta|)a}{\sinh\pi a}$$

を用いるとよい．上記の方法で求めた $F_1[f]$ は未定の乗数係数を持っており，これは変数変換 $\mathscr{D}x(u) \to da_0\,da_1\cdots db_1\,db_2\cdots$ に隠されているヤコビアンによる．しかし，式 (3.43) は一義的に上記の方法で求まる．

自由粒子に関しては，$\omega \to 0$ とすることによっても，直接計算することによっても，$F_1[f]$ を求めることができる．結果は，

$$\iint \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left[\tfrac{1}{2}m\dot{x}(u)^2 + if(u)x(u)\right]\, du\right]\mathscr{D}x(u)$$
$$= \sqrt{\frac{2\pi\hbar m}{U}}\delta\left[\int_0^U f(u)\,du\right]\exp\left\{\frac{1}{4m\hbar}\left(\int_0^U\int_0^U |u-u'|f(u)f(u')\,du\,du' + \frac{2}{U}\left[\int_0^U uf(u)\,du\right]^2\right)\right\} \tag{3.44}$$

となる．この最後の結果は後で用いることになる．

3.3 摂動展開による経路積分

ポテンシャルが V_0 のある系での密度行列の行列要素 $\rho_0(x_2, x_1; U)$ がすでに求まっているとし，ポテンシャルが $V_0 + V'$ $(V' \ll V_0)$ であるような他の系での $\rho(x_2, x_1; U)$ を知りたいとしよう．そうすると，

$$\rho(x_2, x_1; U) = \iint \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x) + V'(x)\right] du\right\}\mathscr{D}x$$
$$= \iint \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x)\right] du\right\} \times \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U V'(x)\,du\right\}\mathscr{D}x$$

である．第 2 項の指数関数を展開すると，

$$=\iint \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x)\right] du\right\} \times\left[1 - \frac{1}{\hbar}\int_0^U V'[x(u)]\,du + \frac{1}{2\hbar^2}\left(\int_0^U V'[x(u)]\,du\right)^2 + \cdots\right]\mathscr{D}x$$
$$=\rho_0 - \frac{1}{\hbar}\iint\int_0^U \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^u \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x)\right] du'\right\} \times \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_u^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + V_0(x)\right] du'\right\} V'[x(u)]\,du\,\mathscr{D}x + \cdots$$

$$=\rho_0-\frac{1}{\hbar}\int_0^U du \iint \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^u\left[\frac{m\dot{x}^2}{2}+V_0(x)\right]du'\right\}$$
$$\times V'[x(u)]\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_u^U\left[\frac{m\dot{x}^2}{2}+V_0(x)\right]du'\right\}\mathscr{D}x+\cdots$$

を得る．経路積分を計算するために（$x(0)=x_1, x(U)=x_2$ として）$x(u)=y$ を満たす全ての経路についてまず積分をする．そして y についての積分を行う．このとき，

$$\rho(x_2,x_1;U)=\rho_0-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\int_{\text{全ての}y}\rho_0(x_2,y;U-u)V'(y)\rho_0(y,x_1;u)\,dy\,du+\cdots$$

となる．図で表すとすると，被積分関数は図3.3に示したようになる．

ρ_0 についてのゼロ次の項は,「時間」U の間にポテンシャルの影響を受けることなく，x_1 から x_2 へ移動する粒子による密度行列と考えることができる．だとすると，被積分関数が図3.3で示されている1次項は，本質的には自由な粒子がある「時刻」u にある「位置」y で1回「散乱」された結果による寄与であると考えることができる．同様に2次の項は，2回の「散乱」による寄与であると考えることができ，

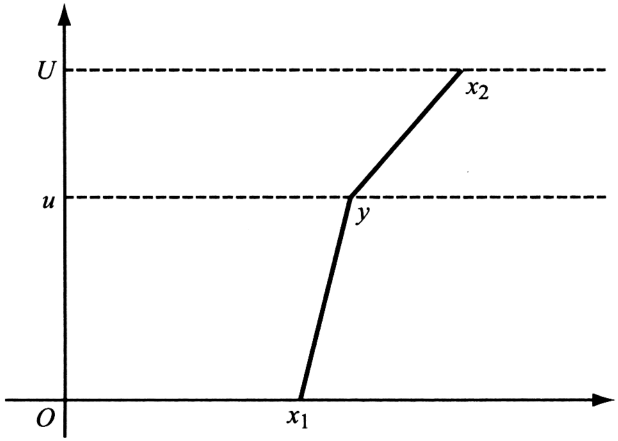


図 3.3　1次の摂動項の被積分関数.

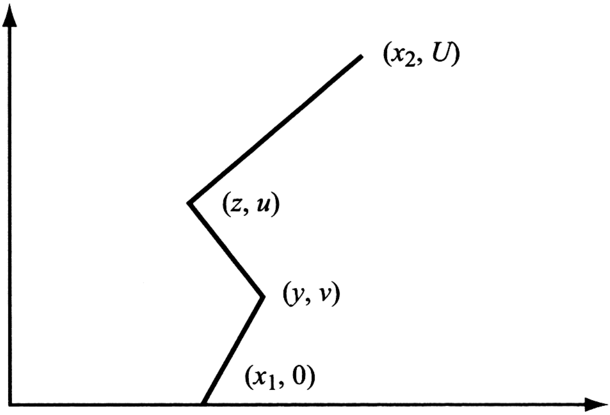


図 3.4 2 次の摂動項の被積分関数.

$$+\frac{1}{\hbar^2}\int_0^U du\int_0^u dv\int_{-\infty}^{\infty} dy\int_{-\infty}^{\infty} dz$$
$$\times\,\rho_0(x_2,z;U-u)V'(z)\rho_0(z,y;u-v)V'(y)\rho_0(y,x_1;v)$$

のように書くことができる．図で表すとするなら，被積分関数は図 3.4 に示したようになる．

ここでの議論において，何も新しい結果が得られていないことに注意せよ．この摂動展開の結果は経路積分を使わずすでに導いた．

練習問題

$$-\frac{\partial\rho_0}{\partial u}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\rho_0}{\partial x^2}+V_0(x)\rho_0$$

を既知として，$\rho(x_2,x_1,U)$ について何次までの展開で微分方程式

$$-\frac{\partial\rho}{\partial u}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}+[V_0(x)+V'(x)]\rho$$

を解くことができるか？

3.4 経路積分における変分原理

自由エネルギーに関して関係式

$$F \le F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 \tag{3.45a}$$

または

$$F \le \langle H \rangle_0 - TS_0 \tag{3.45b}$$

が成り立つことを以前に示した[8]．これらはハミルトニアン H と H_0 を含んでいる．これに対応するような F の最小値に関する関係式を，経路積分を用いて導けるか考えよう．

分配関数は，経路積分で

$$e^{-\beta F} = \iint_{x(0)=x(U)} e^{-S[x(u)]}\, \mathscr{D}x(u) \tag{3.46}$$

のように表すことができる．仮に別の "S" として，より扱いやすい S_0 があるとする（ここでは S_0 はエントロピーではない）．すると，式 (3.46) は，

$$e^{-\beta F} = \frac{\iint e^{-(S-S_0)} e^{-S_0}\, \mathscr{D}x}{\iint e^{-S_0}\, \mathscr{D}x} e^{-\beta F_0} \tag{3.47}$$

のように書ける．ここで

$$e^{-\beta F_0} \equiv \iint e^{-S_0} \mathscr{D}x \tag{3.48}$$

である．式 (3.47) の最初の因子は経路 $x(u)$ ごとに e^{-S_0} で重みづけをした $\exp[-(S-S_0)]$ の平均値の形をしている．式 (3.47) は，

$$e^{-\beta F} = \langle e^{-(S-S_0)} \rangle_{S_0} e^{-\beta F_0} \tag{3.49}$$

のように書ける．S と S_0 を実数として不等式

$$\langle e^{-f} \rangle \ge e^{-\langle f \rangle} \tag{3.50}$$

を用いる．この関係式の幾何学的な意味は図 3.5 に示されている．この図か

---
8 ［訳注］2.11 節．

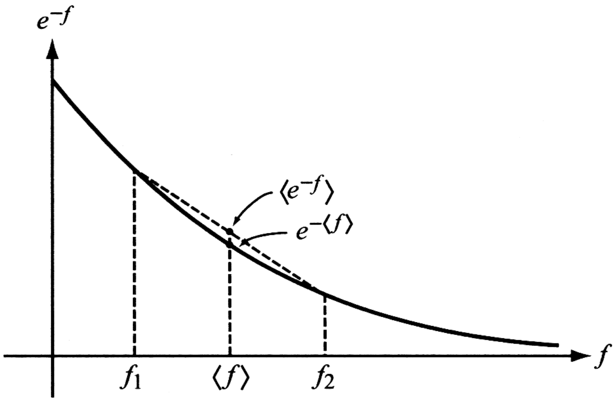


図 3.5 $\langle e^{-f}\rangle \geq e^{-\langle f\rangle}$ の幾何学的解釈.

ら $\langle e^{-f}\rangle$ は常に曲線 $e^{-\langle f\rangle}$ の上にあることが分かる．式 (3.50) は，f がどのような分布になっているかということには依存しないことに注意せよ．式 (3.50) を式 (3.49) に適用すると，

$$e^{-\beta F} \geq e^{-\langle S-S_0\rangle_{S_0}} e^{-\beta F_0} \tag{3.51}$$

となる．ここで

$$\langle S-S_0\rangle_{S_0} \equiv \frac{\iint (S-S_0)e^{-S_0}\,\mathscr{D}x}{\iint e^{-S_0}\,\mathscr{D}x} \tag{3.52}$$

である．通常は式 (3.52) の方が式 (3.47) の最初の因子よりも計算が簡単である．以上より定理

$$F \leq F_0 + \frac{1}{\beta}\langle S-S_0\rangle_{S_0} \tag{3.53}$$

を得る．

練習問題

$$\begin{aligned} S &= \int_0^\beta \left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2} + V(x(u))\right] du, \\ S_0 &= \int_0^\beta \left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2} + V_0(x(u))\right] du \end{aligned} \tag{3.54}$$

であるとき，

$$\frac{1}{\beta}\langle S - S_0\rangle_0 = \langle V - V_0\rangle_0 \tag{3.55}$$

を示せ．これから式 (3.53) は式 (3.45) を特別な場合として含んでいることが分かる（ヒント：式 (3.54) から，

$$S - S_0 = \int_0^{\beta} (V - V_0)\, du \tag{3.56}$$

となる）．式 (3.52) の右辺の分子は u に依存しない被積分関数を u について積分していることになる．

3.5　変分法に関する定理の応用

最後に，この章では式 (3.53) の変分法に関する定理の応用を検討してみよう．1 次元における 1 粒子系の場合，

$$S = \frac{1}{\hbar}\int_0^{U} \left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2} + V(x(u))\right] du \tag{3.57}$$

であり，ここで，

$$U \equiv \beta\hbar \tag{3.58}$$

である．煩雑さを避けるため，ここでは $\hbar$ を 1 とおくことにする．そして，折に触れ読者がどこに $\hbar$ がついているのか分かるように，これを明示することにする．この系の分配関数は，

$$e^{-\beta F} = \oint \exp\left\{-\int_0^{U} \left[\frac{m\dot{x}(u)^2}{2} + V(x(u))\right] du\right\} \mathscr{D}x(u)\, dx(0) \tag{3.59}$$

と書ける．上式では，まず $x(0)$ を固定し $x(U) = x(0)$ として，全ての経路のついて経路積分を行い，その後 $x(0)$ を変化させている．積分記号 $\oint$ の丸印は $x(0)$ についての積分を表している．

古典論的極限の成り立つ高温，あるいは $\hbar$ が小さい場合は U は小さく，したがって経路は始点である $x(0)$ から大きく外れない．ゆえに式 (3.59) につ

いての最も簡単な近似は，$V(x(u))$ を初期値 $V(x(0))$ におきかえることであり，このとき，

$$e^{-\beta F} = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \int e^{-V(x)/kT}\, dx \tag{3.60}$$

を得る．これは古典論的統計力学でよく知られた結果である．

量子効果を取り入れてこの近似式を改良するにはどうすればよいだろうか？まず最初に気づくことは，$x(0)$ と $x(U)$ が等しいのであるから $x(0)$ の代わりに平均値

$$\boldsymbol{x} \equiv \frac{1}{U}\int_0^U x(u)\, du \tag{3.61}$$

を用いるのがより自然であるということである．次に考えられることは，定数 $V(x(0))$ の代わりに $V(x)$ の経路についての平均を用いることにより，古典的な直線経路からのずれを考慮することである．以上の考察から，試行関数 S_0 として，

$$S_0 = \int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2}\, du + Uw(\boldsymbol{x}) \tag{3.62}$$

が導かれる．ここで，関数 $w(\boldsymbol{x})$ はまだ未定の関数であるが，後で式 (3.53) を最小化するように変分を行う．最も簡単な近似は $w(\boldsymbol{x}) = V(x)$ とすることであると考えるかもしれないが，変分原理を用いるならずっとよい近似が得られる．

$$e^{-\beta F_0} = \iint\limits_{\text{全ての閉じた経路}} \mathscr{D}x\ \exp\left[-\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + w(\boldsymbol{x})\right] du\right]$$

$$= \int d\boldsymbol{x} \iint\limits_{\substack{\text{平均 } \boldsymbol{x} \text{ が一定の}\\ \text{全ての閉じた経路}x}} \exp\left[-\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + w(\boldsymbol{x})\right] du\right] \mathscr{D}x$$

である．ここで，$y = x - x(0)$ とおく．すると，$\dot{y}(u) = \dot{x}(u)$ であるので，

$$e^{-\beta F_0} = \int d\boldsymbol{x}\, e^{-Uw(\boldsymbol{x})} \iint\limits_{\substack{y(0)=0 \text{ を満たす}\\ \text{全ての閉じた経路}y}} \exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{y}^2}{2} du\right] \mathscr{D}y$$

を得る．$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{x} - x(0)$ であり $x(0)$ について積分するので，上の経路積分に

おいて $\boldsymbol{y}$ については制限がない．指定された経路について積分がなされる理由は，図を描くことによってより明らかになる．よく分からない読者は実際に描いてみるとよい．

$$e^{-\beta F_0} = \int d\boldsymbol{x}\; e^{-Uw(\boldsymbol{x})} \rho_{\text{自由粒子}}(0,0;U) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Uw(y)}\, dy \tag{3.63}$$

となる．式 (3.60) の古典論の場合は $w(y)$ が $V(y)$ におきかえられていることを指摘しておく．

次に $\langle S - S_0 \rangle$ を計算する．式 (3.57) と (3.62) および定義から，

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\beta}\langle S - S_0 \rangle \\
&= \frac{\iint (1/\beta)(S - S_0)\, \exp[-\int m\dot{x}^2/2\, du]\, \exp[-Uw(\boldsymbol{x})]\, \mathscr{D}x}{\iint \exp[-\int m\dot{x}^2/2\, du]\, \exp[-Uw(\boldsymbol{x})]\, \mathscr{D}x} \\
&= \frac{\iint \{(1/U)\int_0^U V\,(x(u'))\, du' - w(\boldsymbol{x})\} \exp[-\int m\dot{x}^2/2\, du] \exp[-Uw(\boldsymbol{x})]\, \mathscr{D}x}{\iint \exp[-\int m\dot{x}^2/2\, du]\, \exp[-Uw(\boldsymbol{x})]\, \mathscr{D}x}
\end{aligned} \tag{3.64}$$

となるのが分かる．ここで，$\boldsymbol{x}$ は式 (3.61) で定義されており，$x(u)$ に対する汎関数である．分子の最初の項は，

$$\begin{aligned}
&\iint \frac{1}{U} \int_0^U V\,(x(u'))\, du' \exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2}\, du\right] \exp[-Uw(\boldsymbol{x})]\, \mathscr{D}x \\
&= \int_0^U \frac{du'}{U} \iint V\,(x(u')) \exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2}\, du\right] \exp[-Uw(\boldsymbol{x})]\, \mathscr{D}x \\
&= \int_0^U \frac{du'}{U} \int dx'\, V(x') \iint_{\substack{x(0)=x(U)\\ x(u')=x'}} \exp\left[-\int_{u'}^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2} du - \int_0^{u'} \frac{m\dot{x}(u)^2}{2} du\right] \\
&\qquad\qquad \times \exp[-Uw(\boldsymbol{x})]\, \mathscr{D}x(u)
\end{aligned}$$

のように簡単化できる．いま積分は図 3.6 (a) のような経路についてなされているが，変数変換

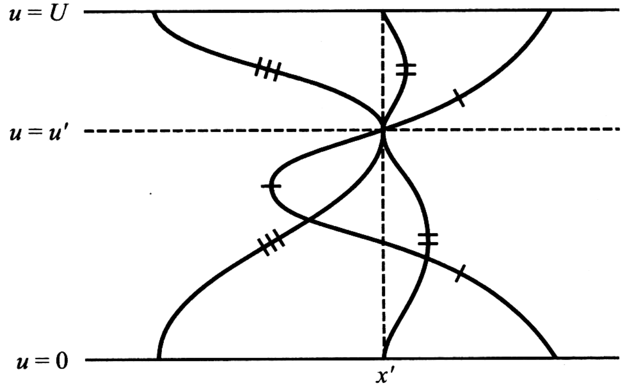


図 **3.6 (a)** 積分経路.

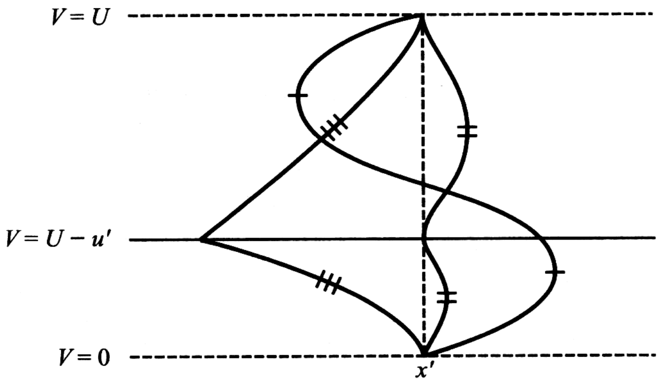


図 **3.6 (b)**

$$V = \begin{cases} u + U - u' & (0 \leq u \leq u') \\ u - u' & (u' \leq u \leq U) \end{cases}$$

によって，図 3.6 (b) のような経路についての積分になる．条件 $x(u=0) = x(u=U)$ により，$V = U - u'$ において，x の不連続性が生ずることはない．それゆえ，

$$\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2}\,du = \int_0^U \frac{m\dot{x}^2(V)}{2}\,dV$$

である．また，

$$\boldsymbol{x} = \frac{1}{U}\int_0^U x(u)\,du = \frac{1}{U}\int_0^U x(V)\,dV$$

である．したがって，式 (3.64) の分子の最初の項は，

$$\int_0^U \frac{du'}{U}\int dx'\,V(x') \iint\limits_{x(0)=x(U)=x'} \exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}(V)^2}{2}dV\right]\exp[-Uw(\boldsymbol{x})]\,\mathscr{D}x$$
$$= \iint\limits_{x(0)=x(U)} V(x(0))\exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2}\,du\right]\exp[-Uw(\boldsymbol{x})]\,\mathscr{D}x(u) \tag{3.65}$$

となる．以上より，式 (3.64) は，

$$\frac{1}{\beta}\langle S - S_0\rangle_{S_0} = \langle V\,(x(0))\rangle - \langle w(\boldsymbol{x})\rangle \tag{3.66}$$

と書くことができる．

さらに式変形を行うため，以前に示した関係[9]

$$\iint \exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2}\,du\right]\exp\left[-i\int_0^U f(u)x(u)\,du\right]\mathscr{D}x(u)$$
$$= \sqrt{\frac{2\pi m}{U}}\delta\left(\int_0^U f(u)\,du\right)\exp\left\{\frac{1}{4m}\left[\int_0^U\int_0^U |u-u'|f(u)f(u')\,du\,du' + \frac{2}{U}\left(\int_0^U uf(u)\,du\right)^2\right]\right\} \tag{3.67}$$

を用いる．式 (3.65) を計算するため，まず $\boldsymbol{x}$ を固定して経路積分を実行する．すると，式 (3.65) は，

$$\iint V\,(x(0))\,\exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2}\,du\right]\exp[-Uw(\boldsymbol{x})]\,\mathscr{D}x$$
$$= \int K(y)\exp[-Uw(y)]\,dy \tag{3.68}$$

9 ［訳注］式 (3.44).

となる．ここで，$\boldsymbol{x}=y$ のとき，

$$K(y)=\iint V(x(0))\,\exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2}\,du\right]\mathscr{D}x \tag{3.69}$$

であり，式 (3.69) は

$$K(y)=\iint V(x(0))\,\exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}(u)^2}{2}\,du\right]\delta(\boldsymbol{x}-y)\,\mathscr{D}x(u) \tag{3.70}$$

とも書くことができる．フーリエ変換

$$V(x)\equiv\int v(q)e^{iqx}\,dq \tag{3.71}$$

を用いて，式 (3.70) を

$$\begin{aligned}K(y)=\int v(q)\,dq\int dk\iint \exp[iqx(0)]\exp[ik(\boldsymbol{x}-y)]\\ \times\exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2}{2}\,du\right]\mathscr{D}x\end{aligned} \tag{3.72}$$

と変形する．この変形に際しては，式 (3.70) の $\delta(\boldsymbol{x}-y)$ もフーリエ変換し，係数 2π は無視した．式 (3.72) に式 (3.61) を用いて，

$$\begin{aligned}K(y)=\int v(q)\,dq\int dk\,\exp[-iky]\iint \exp[iqx(0)]\exp\left[i\frac{k}{U}\int_0^U x(u)\,du\right]\\ \times\exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2}{2}\,du\right]\mathscr{D}x\end{aligned} \tag{3.73}$$

を得る．この式の経路積分の部分は，

$$f(u)\equiv q\delta(u-0)+\frac{k}{U} \tag{3.74}$$

と定義すれば，式 (3.67) の形にできる．なぜなら，

$$\int_0^U f(u)x(u)\,du=qx(0)+\frac{k}{U}\int_0^U x(u)\,du \tag{3.75}$$

であるからである．式 (3.67) に式 (3.74) を用いると，

$$\int_0^U f(u)\,du=q+k, \tag{3.76}$$

$$\int_0^U uf(u)\,du = \frac{kU}{2}, \tag{3.77}$$

$$\begin{aligned}\int_0^U\int_0^U |u-u'|f(u)f(u')\,du\,du' &= 2\int_0^U du\int_0^u (u-u')f(u')\,du' f(u)\\ &= 2\int_0^U du\left[\int_0^u (u-u')\frac{k}{U}\,du' + uq\right]f(u)\\ &= 2\int_0^U du\left[\frac{ku^2}{2U} + uq\right]f(u) = \frac{k^2U}{3} + kqU\end{aligned} \tag{3.78}$$

を得る．式 (3.67) に式 (3.76), (3.77), (3.78) を適用し，さらに式 (3.73) の経路積分の部分に用いると，

$$\begin{aligned}K(y) &= \int dq\,v(q)\int dk\,\exp[-iky]\delta(q+k)\exp\left[\frac{U}{4m}\left(\frac{k^2}{3}+kq+\frac{k^2}{2}\right)\right]\\ &= \int dq\,v(q)\int dk\,\exp[-iky]\delta(q+k)\exp\left[-\frac{k^2U}{24m}\right]\\ &= \int dk\,v(-k)\exp[-iky]\exp\left[-\frac{k^2U}{24m}\right]\end{aligned} \tag{3.79}$$

となる．式 (3.79) を逆フーリエ変換すると，

$$\begin{aligned}K(y) &= \int dk\,\exp[-iky]\int V(z)\exp[ikz]\,dz\,\exp\left[-\frac{k^2U}{24m}\right]\\ &= \int dz\,V(z)\exp\left[-\frac{6m}{U}(y-z)^2\right]\end{aligned} \tag{3.80}$$

となる．正しい係数を考慮すると，最終的に，

$$K(y) = \sqrt{\frac{6mkT}{\pi\hbar^2}}\int dz\,V(z)\exp\left[-\frac{6mkT}{\hbar^2}(y-z)^2\right] \tag{3.81}$$

が得られる．ここで，関数 $K(y)$ はガウス分布関数でならされた $V(z)$ であることに留意する．このガウス分布関数の広がりの 2 乗平均平方根は，

$$\frac{\hbar}{\sqrt{12mkT}} \tag{3.82}$$

である．この広がりは，2 K におけるヘリウム原子ではおよそ 1 Å であり，室温ではとても小さい幅である．温度無限大の極限では，このガウス分布関数

は，デルタ関数になり $K(y) \to V(y)$ となる．

いままでの結果を整理すると，

$$F \le F_0 + \frac{1}{\beta}\langle S - S_0 \rangle_{S_0}, \tag{3.83a}$$

$$e^{-\beta F_0} = \int \exp[-\beta w(y)]\, dy \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}}, \tag{3.83b}$$

$$\frac{1}{\beta}\langle S - S_0 \rangle_{S_0} = \frac{\int (K(y) - w(y)) e^{-\beta w(y)}\, dy}{\int e^{-\beta w(y)}\, dy} \tag{3.83c}$$

となる．式 (3.83b) は式 (3.63) と同じである．式 (3.83c) は式 (3.64), (3.65), (3.68) から導かれる．式 (3.83c) の $K(y)$ は式 (3.81) に与えられている．

ここで，最適の $w(y)$ は何かについて考えたい．小さい $\eta(y)$ について，

$$w(y) \to w(y) + \eta(y) \tag{3.84}$$

とおきかえると，式 (3.83b), (3.83c) から，

$$\delta F_0 = \frac{\int \eta e^{-\beta w}\, dy}{\int e^{-\beta w}\, dy}, \tag{3.85a}$$

$$\begin{aligned} \delta \frac{1}{\beta}\langle S - S_0 \rangle_{S_0} =& \frac{\int e^{-\beta w}[-\beta\eta(K - w) - \eta]\, dy}{\int e^{-\beta w}\, dy} \\ &+ \frac{\int e^{-\beta w}(K - w)\, dy \int \beta\eta e^{-\beta w}\, dy}{(\int e^{-\beta w}\, dy)^2} \end{aligned} \tag{3.85b}$$

となるのが分かる．よって，

$$\delta\left(F_0 + \frac{1}{\beta}\langle S - S_0 \rangle_{S_0}\right) = 0 \tag{3.86}$$

から，

$$w(y) = K(y) \tag{3.87}$$

を得る．これが最適の $w(y)$ である．

このとき，式 (3.83c) から，

$$\langle S - S_0 \rangle_{S_0} = 0 \tag{3.88}$$

となり，よって式 (3.83a) から，

$$F \le F_{古典論\ K} \tag{3.89}$$

を得る．ここで，$F_{古典論\ K}$ は古典論の自由エネルギーのポテンシャル $V(y)$ を $K(y)$ におきかえたものである．逆に，

$$e^{-\beta F_{古典論\ K}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}} \int e^{-\beta K(y)}\, dy \tag{3.90}$$

は式 (3.60) に相当している，$K(y)$ は式 (3.81) で定義されている．$F_{古典論\ K}$ は式 (3.60) の通常の古典論における $F_{古典論}$ に比べよい近似である．

例題　$F_{古典論\ K}$ がどの程度よい近似か調べるため，調和振動子の場合について考える．このとき，ポテンシャルは，

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 \tag{3.91}$$

であり，式 (3.81) から，

$$K(y) = \sqrt{\frac{6mkT}{\pi\hbar^2}}\frac{m\omega^2}{2}\int z^2 \exp\left[-\frac{6mkT}{\hbar^2}(y-z)^2\right] dz = \frac{m\omega^2}{2}\left(y^2 + \frac{\hbar^2\beta}{12m}\right) \tag{3.92}$$

となる．式 (3.90) の結果を用いると，

$$\begin{aligned} e^{-\beta F_{古典論\ K}} &= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} \int \exp\left[-\beta\frac{m\omega^2}{2}\left(y^2 + \frac{\hbar^2\beta}{12m}\right)\right] dy \\ &= (1/\hbar\beta\omega)e^{-\hbar^2\beta^2\omega^2/24} \end{aligned} \tag{3.93}$$

を得る．よって

$$F_{真} = \frac{1}{\beta}\log\left[2\sinh\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right)\right], \tag{3.94a}$$

$$F_{古典論\ K} = \frac{1}{\beta}\left[\log(\hbar\omega\beta) + \frac{\hbar^2\omega^2\beta^2}{24}\right], \tag{3.94b}$$

$$F_{古典論} = \frac{1}{\beta}\log(\hbar\omega\beta) \tag{3.94c}$$

という結果を得る．ここで，$F_{真}$ は厳密な自由エネルギーである．

$$G \equiv \frac{2F}{\hbar\omega} \quad および \quad f \equiv \frac{\hbar\omega\beta}{2} \tag{3.95}$$

と書くことにすると，式 (3.94) は，

$$G_{真} = \frac{1}{f}\log(2\sinh f), \tag{3.95a}$$

$$G_{古典論\ K} = \frac{1}{f}\log(2f) + \frac{f}{6}, \tag{3.95b}$$

$$G_{古典論} = \frac{1}{f}\log(2f) \tag{3.95c}$$

となる．

表 3.1 では $G_{真}$, $G_{古典論\ K}$, $G_{古典論}$ の数値的な比較をしている．この表から，$G_{古典論}$ に比べ $G_{古典論\ K}$ は大幅な改善となっていることが分かる．$f = \frac{1}{2}$ では $kT = \hbar\omega$ となり，量子効果が大きいことを思い出してほしい．

表 3.1

	$f = 1/2$	$f = 1$	$f = 2$
$G_{真}$	0.08263	0.8544	0.9908
$G_{古典論\ K}$	0.08333	0.8598	1.0264
$G_{古典論}$	0	0.6931	0.6931

式 (3.90) と式 (3.81) の $F_{古典論\ K}$ は $K(y)$ の級数展開 $V(y)$, $d^2V/dy^2, \ldots$ よりはよい．

しかしながら，$F_{古典論\ K}$ は表 3.1 から予想されるほどには有用ではない．まず第 1 に，量子力学的な粒子の置換の効果がある場合には用いることはできない．第 2 に，剛体球の原子間ポテンシャルのように $V(y)$ が大きな微分係数を持つときには，いまのままではうまくいかない．

第4章　古典論的N粒子系

4.1　序論

古典力学における N 個の相互作用する粒子の分配関数は,

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} Z_N \tag{4.1}$$

と書ける. ここで,

$$Z_N = \int e^{-\beta V(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \ldots, \boldsymbol{R}_N)}\, d^3\boldsymbol{R}_1\, d^3\boldsymbol{R}_2 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N \tag{4.2}$$

である. これらの式は以前に得た量子論の結果から導くことができる. 2.8 節より, ボース–アインシュタイン統計においては,

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!}\sum_P \int \rho_D(X_1, \ldots, X_N; PX_1, \ldots, PX_N)\, dX_1 \cdots dX_N$$

であり, フェルミ–ディラック統計においては,

$$e^{-\beta F_A} = \frac{1}{N!}\sum_P (-1)^P \int \rho_D(X_1, \ldots, X_N; PX_1, \ldots, PX_N)\, dX_1 \cdots dX_N$$

となる. いずれの場合も恒等置換のみが重要である. というのも, これ以外の置換の項は, 十分高温では $e^{-mkT(X-PX)^2/2\hbar^2}$ のような因子により, ほとんどゼロとなるからである. その結果,

$$e^{-\beta F} \approx \frac{1}{N!}\int \rho_D(X_1, \ldots, X_N; X_1, \ldots, X_N)\, dX_1 \cdots dX_N$$

となる.

$N = 1$ の場合については，すでに経路積分を用いてこの積分の概値を得た（第 3 章の式 (3.60)）．同じ方法を 3 次元での N 粒子の場合に一般化することにより，式 (4.1) と (4.2) を得る.

気体粒子が多原子分子の場合，分子内運動と重心運動に分けることができ，比熱はこの 2 種類の運動からの寄与の和である．式 (4.2) では，$\boldsymbol{R}_i$ は i 番目の粒子の重心とみなすことができる．分子内運動の分配関数は，ここでは考慮されていない．それは赤外線スペクトルから得られるエネルギー準位の情報から計算するか，量子力学を用いて計算することができる.

液体などの密度の高い系では，多原子分子の分子内運動と重心運動は互いに絡み合っていて分離するのが難しい.

以下の議論では，粒子の内部運動は考えない．そして系を不活性ガス粒子の気体か液体とみなす.

自由エネルギーは，式 (4.1) から，

$$F = \frac{3N}{2\beta}\log\beta + \frac{3N}{2\beta}\log\frac{2\pi\hbar^2}{m} - \frac{1}{\beta}\log Z_N + \frac{N}{\beta}\log\frac{N}{e} \tag{4.3}$$

と書ける．最後の項の e は自然対数の底であり，電子の電荷ではない．この e はスターリング (Stirling) の公式

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \implies \log N! \approx N\left(\log\frac{N}{e}\right) \tag{4.4}$$

を用いたときに現れた．式 (4.3) より，内部エネルギー U は,

$$U = -T^2\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = \frac{3}{2}RT + \frac{RT^2}{NZ_N}\frac{\partial Z_N}{\partial T} \tag{4.5}$$

となり，ここで,

$$R = Nk \tag{4.6}$$

である．状態方程式は，式 (1.6) より

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{NZ_N}\cdot\frac{\partial Z_N}{\partial V} \tag{4.7}$$

となる.

例題 理想気体においては $V(\boldsymbol{R}_1,\ldots,\boldsymbol{R}_N)=0$ より，$Z_N=V^N$ となり，式 (4.7) は，

$$PV = RT \tag{4.8}$$

となる．

ポテンシャルエネルギーが 2 体ポテンシャルの和

$$V(\boldsymbol{R}_1,\boldsymbol{R}_2,\ldots,\boldsymbol{R}_N) = \sum_{\text{粒子対}(i,j)} V(r_{ij}) \tag{4.9}$$

で書けるとすると，式 (4.2) は，

$$Z_N = \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V(r_{ij})\right] d^3\boldsymbol{R}_1\, d^3\boldsymbol{R}_2 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N \tag{4.10}$$

と書ける．この式は系の相転移に関する全ての情報を含んでいることに注意しよう．すなわち，相転移の本質は，物理学の知識はなくとも，原理的には式 (4.10) の積分の振る舞いを純粋数学的に調べることにより議論できる．

式 (4.10) から，粒子数 N が有限なら物理量に不連続はないと考えられる．$N\to\infty$ の場合にのみ不連続性が期待されるのであって，それこそがここでの関心事である．

式 (4.9) で仮定した中心力ポテンシャル $V(r_{ij})$ は厳密に正しいわけではない．非中心力の必要性は以下の観察により明らかである．もし，固体で最近接相互作用のみを仮定するなら，面心立方構造と六方最密構造は区別できない．第 2 近接相互作用を考慮すると，中心力仮説では六方最密構造の方がエネルギーが低くなる．ところが，例えば気相では不活性であるアルゴンの固体は，実際には面心立方構造が安定である．

式 (4.3) の自由エネルギー F は，必ずしも V/N のみの関数である必要はない．図 4.1 にあるような非現実的なポテンシャルを用いると，系のエネルギーは大ざっぱには CN^2 の形になる．ここで，C は定数で N は体積 v_0 のクラスター（集合体）をなしている粒子の数である．こうして，Z_N について 2 つの極端な場合の形を考えることができる．すなわち，

$$\begin{aligned} Z_N^{(1)} &= e^{-\beta N^2 C} v_0^N, \\ Z_N^{(2)} &= V^N \end{aligned} \tag{4.11}$$

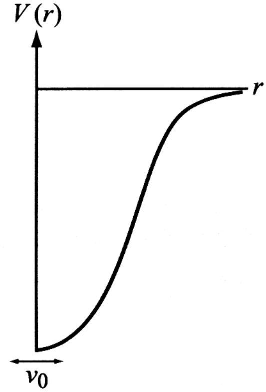


図 4.1　非現実的なポテンシャル．v_0 は N 個の粒子からなるクラスターの体積．

の 2 つである．温度が低いときは，N が大きければ $Z_N^{(1)}$ の寄与の方が $Z_N^{(2)}$ よりも大きいと考えられる．だから，F は V/N のみの関数ではない．

4.2　第 2 ビリアル係数

気体の密度が低いときは，状態方程式のデータは実際上は，

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots \tag{4.12}$$

という形にまとめることができる．ここで B は第 2 ビリアル係数，C は第 3 ビリアル係数と呼ばれる．この節では B を与える式を求める．4.1 節と同様に 2 体ポテンシャルを仮定する．

$N+1$ 個の粒子からなる系を考えよう．この場合，4.1 節の式 (4.10) は，

$$Z_{N+1} = \int \exp\left[-\beta \sum_i V(\boldsymbol{X} - \boldsymbol{R}_i)\right] \exp\left[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V(r_{ij})\right] d^3\boldsymbol{X}\, d^{3N}\boldsymbol{R} \tag{4.13}$$

となる．まず全ての $\boldsymbol{R}_i$ を固定して，$\boldsymbol{X}$ で積分するとする．希薄な気体であれば，$V(\boldsymbol{X} - \boldsymbol{R}_i)$ がゼロでない部分の体積は小さい．ゆえに

$$Z_{N+1} \cong V Z_N \tag{4.14}$$

と近似してもよいであろう．式 (4.14) からは理想気体の状態方程式が導かれる．もっとよい Z_{N+1} の見積もりを得るために，式 (4.13) を

$$Z_{N+1} = \frac{\int \exp[-\beta \sum_i V(\boldsymbol{X} - \boldsymbol{R}_i)] \exp[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V(r_{ij})]\, d^3\boldsymbol{X}\, d^{3N}\boldsymbol{R}}{\int \exp[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V(r_{ij})]\, d^{3N}\boldsymbol{R}} \times \int \exp\Big[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V(r_{ij})\Big]\, d^{3N}\boldsymbol{R} \quad (4.15)$$

と書く．この式の比の部分は，

$$\int \exp[-\beta \sum_i V(\boldsymbol{X} - \boldsymbol{R}_i)]\, d^3\boldsymbol{X}$$

の重みつき平均の形をしている．

この平均を3体およびそれ以上の高次の衝突を無視して計算する．$\boldsymbol{X}$ が $\boldsymbol{R}_i$ に近いとき，この粒子の対は残りの $\boldsymbol{R}_j$ からは離れているとする．この仮定は重み係数

$$\exp\Big[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V(r_{ij})\Big]$$

を1とするのに等しい（図4.2）．図4.2 (b) で $\boldsymbol{X}$ が $\boldsymbol{R}_i$ に近づくと，$\boldsymbol{X}$, $\boldsymbol{R}_i$, $\boldsymbol{R}_j$ の3体衝突が起こる．それゆえ，(b) のような配置は無視する．

よって，3体およびそれ以上の高次の衝突を無視したとすると，式 (4.15) は，

$$Z_{N+1} \cong \frac{\int \exp[-\beta \sum_i V(\boldsymbol{X} - \boldsymbol{R}_i)]\, d^3\boldsymbol{X}\, d^{3N}\boldsymbol{R}}{\int d^{3N}\boldsymbol{R}} Z_N \quad (4.16a)$$

$$= \frac{\int d^3\boldsymbol{X}\, [\int \exp[-\beta V(\boldsymbol{X} - \boldsymbol{R})]\, d^3\boldsymbol{R}]^N}{V^N} Z_N \quad (4.16b)$$

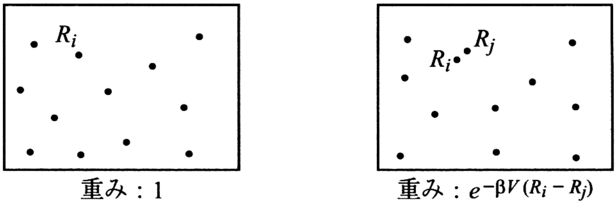


図 4.2　理想気体の状態方程式の導出における重み因子．

と近似できる．ここで，

$$\int e^{-\beta V(\boldsymbol{X}-\boldsymbol{R})}\, d^3\boldsymbol{R} = V - \int [1 - e^{-\beta V(\boldsymbol{X}-\boldsymbol{R})}]\, d^3\boldsymbol{R} \tag{4.17}$$

と変形する．この式の右辺第 2 項を

$$a \equiv \int_0^\infty [1 - e^{-\beta V(r)}] 4\pi r^2\, dr \tag{4.18}$$

とする．式 (4.17), (4.18) を用いて，式 (4.16b) を

$$Z_{N+1} = \frac{V(V-a)^N}{V^N} Z_N \tag{4.19}$$

と書く．

これは Z_N の漸化式である．式 (4.19) から Z_N を解くには，まず，

$$\begin{aligned} Z_N &= V\left(1 - \frac{a}{V}\right)^{N-1} Z_{N-1}, \\ Z_{N-1} &= V\left(1 - \frac{a}{V}\right)^{N-2} Z_{N-2}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ Z_1 &= V \end{aligned} \tag{4.20}$$

のようにこれを書き下す．次に，式 (4.20) の全ての方程式を掛け合わせると，

$$Z_N = V^N \left(1 - \frac{a}{V}\right)^{(N-1)+(N-2)+\cdots+1} = V^N \left(1 - \frac{a}{V}\right)^{N(N-1)/2} \tag{4.21}$$

を得る．N が非常に大きいとき，

$$Z_N \cong V^N e^{-N^2 a/(2V)} \tag{4.22}$$

と近似できる．物理的には，各々の粒子対がこの式の指数関数の部分へ因子 $e^{-(a/V)}$ だけ寄与していると解釈できる．

式 (4.22) と (4.7) より，状態方程式は

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{N}\frac{\partial \log Z_N}{\partial V} = \frac{V}{N}\frac{\partial}{\partial V}\left(N \log V - \frac{N^2 a}{2V}\right) \tag{4.23}$$

つまり，

$$PV/RT = 1 + Na/(2V) \tag{4.24}$$

となる．式 (4.12) との比較によって，第 2 ビリアル係数の表式

$$B = Na/2 \tag{4.25}$$

を得る．ここで無視した 3 体およびそれ以上の高次の衝突は，第 3 ビリアル係数，あるいは式 (4.12) のそれよりも高次の項にのみ影響を与えるという意味で，この表式は厳密な結果である．

例題 図 4.3 に示されているようなポテンシャルを考える．すると，式 (4.18) は，

$$a = \int_0^b (1-0)4\pi r^2\, dr + \int_b^\infty [1 - e^{-\beta\varphi(r)}]4\pi r^2\, dr \tag{4.27}$$

となる．温度が高いとき式 (4.27) は，

$$a = \frac{4\pi b^3}{3} + \frac{1}{kT}\int_b^\infty \varphi(r)4\pi r^2\, dr \tag{4.28}$$

と近似してよいであろう．これは簡潔な形

$$a = v_b - \frac{D}{T} \tag{4.29}$$

に書ける．これを，式 (4.24) に用いると，

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Nv_b}{2V} - \frac{ND}{2VT} \tag{4.30}$$

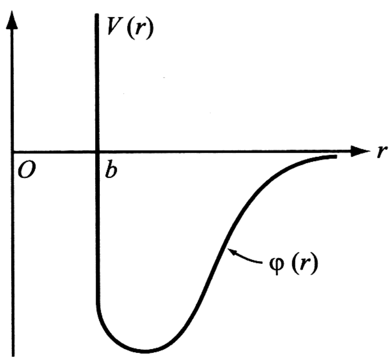


図 4.3 仮想的なポテンシャル．

となる.

この式が実験データとよく合うかどうか，実験データとよく合うファン・デル・ワールス (van der Waals) の状態方程式と比較することで知ることができる．ファン・デル・ワールス方程式

$$(P + a_w/V^2)(V - b_w) = RT \tag{4.31}$$

は

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b_w - a_w/RT}{V} + \frac{b_w^2}{V^2} + \cdots \tag{4.32}$$

のように展開できる．もし，$Nv_b/2 = b_w$ および $ND/2 = a_w/R$ とおくと，第2ビリアル係数までは式 (4.30) と一致する．ファン・デル・ワールス方程式が正しいとすると，第2ビリアル係数は，

$$B_w = b_w - a_w/RT \tag{4.33}$$

で与えられる.

この式の特別な性質は，a_w が正であるため，B_w は低温では負になることである．ヘリウムの実験データを図 4.4 に示した．高温でのわずかな減少は，式 (4.33) および (4.30) と一致しない．式 (4.30) では図 4.3 にあるような剛体芯を仮定していたことを思い出してほしい．現実には，式 (4.18) の正確なポテンシャル $V(r)$ では $r = b$ の内側でも少し柔らかく，ゆえに高温におい

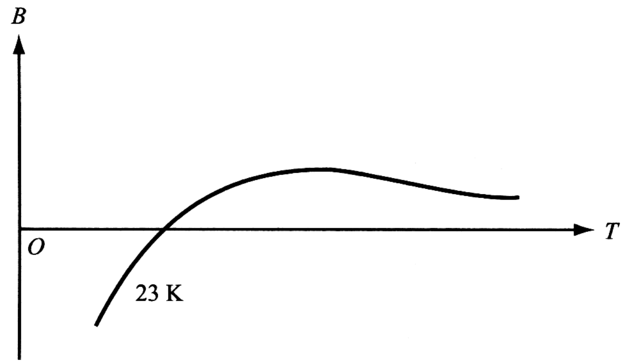


図 4.4 ヘリウム気体の実験データ.

て粒子が強くぶつかったときにはbよりも少しだけ近くに来ることができる.それゆえ,「剛体芯」の半径は少しだけ減少し，よってBも減少する.

数値計算の結果 式(4.18)でスレーター(Slater)・ポテンシャル

$$V(r) = e^{-c_i r} - c_2/r^6 \tag{4.34}$$

あるいはレナード–ジョーンズ(Lennard–Jones)・ポテンシャル

$$V(r) = A'/r^n - B'/r^6 \tag{4.35}$$

を用いて，aを計算できる．ちなみに，式(4.34), (4.35)においてr^{-6}の項はファン・デル・ワールス引力による.

表4.1にヘリウム気体の数値計算の結果を示した（単位cm^3/mol）.

表 4.1

T (K)	$^*B_{計算値}$（古典論）	$B_{観測値}$	$^\dagger B_{計算値}$（量子論）
350	10.80	11.60	10.82
250	11.34	11.95	11.16
100	10.75	10.95	
35		4.80	4.44
20	−6.95	−4.00	−5.14
15	−20.0	−14.0	−15.1

* スレーター・ポテンシャルを用いた計算.
J.G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **37**, 832 (1931).
† J.G. Kirkwood, *Phys. Zs.* **33**, 39 (1932).

この節では，第2ビリアル係数に対する量子力学的な粒子の置換の効果は無視した．この効果は，およそ1K以下でのみ重要となってくる.

第2ビリアル係数に関する一般的な参考文献はJ. de Boer, *Report on Progress in Physics*, Vol. 2, p. 305 (1948–1949), Mayer-Mayer, *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1940).

練習問題　2 種類の混合気体の原子分率が X_1, X_2 で,

$$X_1 + X_2 = 1$$

であるとき, 第 2 ビリアル係数が

$$B = B_{11}X_1^2 + 2B_{12}X_1X_2 + B_{22}X_2^2$$

であることを示せ.

4.3　メイヤー (Mayer) のクラスター展開

式 (4.2) より, N 個の相互作用する気体粒子の古典論的分配関数は,

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} Z_N, \tag{4.36}$$

$$Z_N = \int e^{-\beta V(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \ldots, \boldsymbol{R}_N)}\, d^3\boldsymbol{R}_1\, d^3\boldsymbol{R}_2 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N \tag{4.37}$$

である.

状態方程式は, 式 (4.12) のように,

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots \tag{4.38}$$

と書ける. これはビリアル展開であり, 以前と同様に B は第 2 ビリアル係数, C は第 3 ビリアル係数, などである.

この形式的な展開は, 原理上は全てのビリアル係数を与える. もともと, 3 重臨界点やそれに関連する現象は, この展開で再現できると期待されていたが, そうはならなかった. 後で議論する理由により, ここで概説する形式論が実用的という保証はない.

以下の議論では, 第 l ビリアル係数は l 個の粒子からなるクラスターに起因するとあらかじめ仮定する.

$V(R_1, R_2, \ldots, R_N)$ は $\sum_{粒子対} V(r_{ij})$ と書けると仮定する.

$$Z_N = \int \exp\left[-\beta\sum_{i<j} V(r_{ij})\right] d^N R, \tag{4.39}$$

$$W_N(R_1, R_2, \ldots,\ R_N) = \exp\left[-\beta\sum_{i<j} V(r_{ij})\right] \tag{4.40}$$

とおく．粒子が 1 個の場合は，

$$W_1(R_1) = e^{-\beta(0)} = 1 \tag{4.41}$$

となり，粒子が 2 個，3 個の場合は，

$$\begin{aligned} W_2(R_1, R_2) &= e^{-\beta V(r_{12})}, \\ W_3(R_1, R_2, R_3) &= \exp\{-\beta[V(r_{12}) + V(r_{23}) + V(r_{13})]\} \end{aligned} \tag{4.42}$$

などとなる．ここで，

$$W_1(R_1) = U_1(R_1) \tag{4.43}$$

とする．$W_N(R_1, R_2, \ldots,\ R_N)$ で特徴づけられる N 個の点があるとし，点 1 から M までが点 $M+1$ から N よりも離れているするると $W_N(R_1, \ldots, R_N) \approx W_M(R_1, \ldots,\ R_M) \times W_{N-M}(R_{M+1}, \ldots, R_N)$ となる．例えば，$N = 2$ で R_1 が R_2 から離れているなら，$W_2(R_1, R_2) \approx U_1(R_1)U_1(R_2)$ となる．もしも点同士が近い場合，R_1 と R_2 が近いときのみ大きい $U_2(R_1, R_2)$ という量を加算することにより，この近似式が修正される．

よって，$W_2(R_1, R_2)$ は，

$$W_2(R_1, R_2) = U_1(R_1)U_1(R_2) + U_2(R_1, R_2) \tag{4.44}$$

と書ける．同様にして，$W_3(R_1, R_2, R_3)$ は，

$$\begin{aligned} W_3(R_1, R_2, R_3) =& U_1(R_1)U_1(R_2)U_1(R_3) \\ &+ [U_2(R_1, R_2)U_1(R_3) + U_2(R_2, R_3)U_1(R_1) \\ &\qquad + U_2(R_1, R_3)U_1(R_2)] \\ &+ U_3(R_1, R_2, R_3) \end{aligned} \tag{4.45}$$

と書ける．

$U_3(R_1, R_2, R_3)$ は 3 個全ての粒子が互いに近いときの寄与で，これらの粒子が「クラスター化」していないときは $U_3(R_1, R_2, R_3) \approx 0$ となる．同様に，N 個の粒子に対して，

$$W_N(R_1, R_2, \ldots, R_N) = U_1(R_1) \cdots U_1(R_N) + \cdots + U_N(R_1, R_2, \ldots, R_N) \tag{4.46}$$

となる．上の式を表す他の方法もある．$U_2(R_i, R_j) = f_{ij}$ とおくと，$e^{-\beta V(r_{ij})} = 1 + f_{ij}$ で，式 (4.40) より，

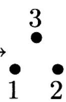
$$W_N(R_1, R_2, \ldots, R_N) = \prod_{i<j}(1 + f_{ij}) \tag{4.47}$$

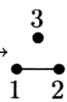
である．例えば，$N = 3$ であれば，

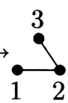
$$W_3(R_1, R_2, R_3) = 1 + f_{12} + f_{23} + f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23}f_{13}$$

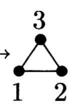
となる．

この和の各々の項を，線と点からなるグラフで表すことができる．$N = 3$ であれば，

$1 \leftrightarrow$ 

$f_{12} \leftrightarrow$ 

$f_{12}f_{23} \leftrightarrow$ 

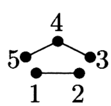
$f_{12}f_{23}f_{13} \leftrightarrow$ 

となる．

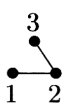
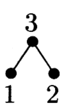
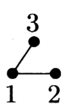
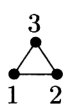
G をグラフであるとし，$W(G)$ をそのグラフに対応する関数の全空間についての積分であるとする．すると，

$$Z_N = \sum_G W(G) \tag{4.48}$$

と表される．ここで和は N 点グラフの全てについてとることにする．例えば，



のような，非連結なグラフについては，$W(G)$ は互いに連結していない部分グラフについての積である．N 点クラスターは，全ての点が連結した全ての可能なグラフの和で表すことができる．例えば，

$U_3(R_1, R_2, R_3) =$  $+$  $+$  $+$  .

U_N は W を用いて表すこともできる．式 (4.43) より，$U_1(R_1) = W_1(R_1)$．式 (4.43) と (4.44) から，

$$U_2(R_1, R_2) = W_2(R_1, R_2) - W_1(R_1)W_1(R_2) \tag{4.49}$$

である．式 (4.45) と (4.49) から，

$$\begin{aligned} U_3(R_1, R_2, R_3) =& W_3(R_1, R_2, R_3) - \sum W_2(R_1, R_2)W_1(R_3) \\ &+ 2W_1(R_1)W_1(R_2)W_1(R_3) \end{aligned} \tag{4.50}$$

である．ここで，

$$\begin{aligned} \sum W_2(R_1, R_2)W_1(R_3) \equiv& W_2(R_1, R_2)W_1(R_3) + W_2(R_2, R_3)W_1(R_1) \\ &+ W_2(R_1, R_3)W_1(R_2) \end{aligned}$$

である．一般的には，

$$\begin{aligned} U_l(R^l) &\equiv U_l(R_1, \ldots, R_l) \\ &= W_l(R_1, \ldots, R_l) - \sum W_1(R_1)W_{l-1}(R_2, \ldots, R_l) \\ &\qquad - \sum W_2(R_1, R_2)W_{l-2}(R_3, \ldots, R_l) + \cdots \\ &\qquad + (-1)^{l-1}(l-1)!\, W_1(R_1) \cdots W_1(R_l) \end{aligned} \tag{4.51}$$

であり，k 個の W の積からなる項の係数は $(-1)^{k-1}(k-1)!$ である．

式 (4.40) より全ての W_N を求めることができる．式 (4.51) から，W_i を用いて $U_l(R^l)$ が与えられている．よって，$U_l(R^l)$ を求めることができる．

(4.52)

N 個の粒子は m_l 個の大きさ l のクラスターに分けることができて，もちろん $\sum_l l\, m_l = N$ を満たす．

例えば，（式 (4.45) から明らかなように）3 個の粒子からなる気体は，

1. サイズ 3 のクラスター 1 個，$m_3 = 1,\ m_2 = m_1 = 0$

2. サイズ 1 のクラスター 3 個，$m_1 = 3,\ m_2 = m_3 = 0$

3. サイズ2のクラスター1個，サイズ1のクラスター1個（これは，3通りある），$m_1 = m_2 = 1, m_3 = 0$

のように分配できる.

以上の議論と式 (4.45) と (4.46) より,

$$W_N(R^N) = S_{(m_l)} \prod U_l(R^l), \qquad \sum l\, m_l = N \tag{4.53}$$

となる．$S_{(m_l)}$ は N 個の粒子の全ての可能な分配方法についての和，すなわち，粒子をいくつかのグループ（クラスター）に分割する全ての方法についての和である.

式 (4.37), (4.39), (4.40) から,

$$X_N \equiv \frac{Z_N}{N!} = \int \frac{W_N}{N!}\, d^N R \tag{4.54}$$

とする．いま,

$$b_l = \frac{1}{Vl!} \int U_l(R^l)\, dR_1 \cdots dR_l \tag{4.55}$$

を考える．この式は**メイヤーのクラスター積分**として知られている．式 (4.51), (4.53) と番号 (4.52) をつけた説明によって,

$$\begin{aligned} X_N =& \frac{1}{N!} S_{(m_l)} \prod \int U_l(R^l)\, dR_1 \cdots dR_l \\ =& \frac{1}{N!} S_{(m_l)} \prod_l (Vl!\, b_l)^{m_l} \end{aligned}$$

となる.

例えば，$N = 5$ のとき，$U_2(R_1, R_2)U_2(R_3, R_4)U_1(R_5)$ は，同じ m_l の組だが分配方法が異なる $U_2(R_1, R_3)U_2(R_2, R_5)U_1(R_4)$ と同じ寄与をする．このように，各々の可能な m_l の組に対して，項がいくつか存在し，それらは全て値が等しい．このような項がいくつあるか考えるため，N 個の座標に関して $N!$ 個の置換が存在することに着目する．そのような各々の置換は，同じ m_l の組の $S_{(m_l)}$ に属する項のどれか1つに対応しているが，同じ項を1回以上数えている．各々の U の中での座標の置換は異なる項として数えてはならない．例えば，$U_2(R_1, R_2) \equiv U_2(R_2, R_1)$ である．U の順番の相違も異なる寄与として数えない．例えば，$U_2(R_1, R_2)U_2(R_3, R_4)U_1(R_5) =$

$U_2(R_3, R_4)U_2(R_1, R_2)U_1(R_5)$ は区別して数えない．よって各々の m_l の組に対して，$N!/\prod_l (l!)^{m_l} m_l!$ 個の項がある．ゆえに，

$$X_N = \frac{Z_N}{N!} = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{\text{全ての可能な } m_l \text{ の組} \\ \sum l\, m_l = N}} \prod_l \frac{(V l!\, b_l)^{m_l}}{(l!)^{m_l} m_l!} N!$$

$$= \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{(V b_l)^{m_l}}{m_l!} \qquad (4.56)$$

となる．

ここで重要なこととして述べておきたいのは，(体積が十分大きいとき) b_l は体積に依存しないことである．これは次のようにして分かる．$U_l(R^l)$ は粒子がクラスターになっていないかぎり消える．そして，R_1 を固定して $R_2, \ldots, R_l$ を変化させると，体積と全く関係ないある値を持つ．というのは，$R_2, \ldots, R_l$ が R_1 に近くないかぎり $U_l(R^l) = 0$ であるからである．

R_1 についての積分は体積 V に比例した量になる．そして b_l は分母に V を伴って定義されているので，V に依存しない．

次は，$\sum m_l l = N$ の下に $X_N = \sum_{\{m_l\}} \prod_l (V b_l)^{m_l}/m_l!$ を計算しなければならない．

(多粒子系における量子統計において) 以前にも同様の和に遭遇したことを思い出すと，条件 $\sum m_l l = N$ を除去できれば X_N は簡単に計算できることに気づく．以前と同じ方法によって，

$$e^{-\beta F_N} = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3N/2} Z_N$$

と定義し，そして，

$$e^{-\beta g} = \sum_N e^{-\beta(F_N - \mu N)} = \sum_N \alpha^N X_N \qquad (4.57)$$

とする．ここで，

$$\alpha = \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2} e^{\mu\beta}$$

である．しかし，まず条件 $\sum m_l l = N$ の下に和 $\sum_{\{m_l\}}$ をとり，その後 N

についての和をとるのは，明らかに全ての m_l について制限をつけずに和をとるのと等価である．つまり，

$$
\begin{aligned}
e^{-\beta g} &= \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l} \alpha^{l m_l}}{m_l!} \quad \text{（制限なし）} \\
&= \sum_{m_1, m_2, \ldots} \frac{(Vb_1)^{m_1} \alpha^{m_1}}{m_1!} \frac{(Vb_2)^{m_2} \alpha^{2m_2}}{m_2!} \cdots \\
&= \exp\left[V \sum_l \alpha^l b_l \right], \\
g &= -kTV \sum_l \alpha^l b_l
\end{aligned} \tag{4.58}
$$

となる．これは，**メイヤーのクラスター展開**として知られている．式 (1.51) から，

$$
\begin{aligned}
\langle N \rangle &= -\frac{\partial g}{\partial \mu} \\
&= +kTV \sum_l l \alpha^{l-1} \frac{\partial \alpha}{\partial \mu} b_l = V \sum_l l \alpha^l b_l
\end{aligned}
$$

となり，よって，密度 ρ が分かっているのであれば，

$$
\rho = \langle N \rangle / V = \sum_l l \alpha^l b_l \tag{4.59}
$$

より，α が決定できる．

式 (1.53) から，圧力は，

$$
P = -\left.\frac{\partial g}{\partial V}\right|_\mu = kT \sum_l \alpha^l b_l
$$

で与えられる．ゆえに，状態方程式

$$
\frac{PV}{RT} = \frac{PV}{NkT} = \frac{\sum_l b_l \alpha^l}{\sum_l l b_l \alpha^l} \tag{4.60}
$$

を得る．

密度が小さいときは，式 (4.59) から分かるように，α も小さい．すると，$\alpha^{l+1} \ll \alpha^l$ であり，展開（式 (4.60)）は最初の数項について行えばよい．l が

小さいときは，b_l は容易に計算できる．式 (4.59) を逆に解いて α を $1/V$ のベキ級数として得る．そして，

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots$$

と書くと，

$$B = -\frac{b_2}{b_1^2}N = \frac{N}{2}\int [1 - e^{-\beta V(r_{12})}]\, dR_2, \tag{4.61}$$

$$\begin{aligned} C =& \frac{4b_2^2 - 2b_1 b_3}{b_1^4}N^2 \\ =& 4B^2 - \frac{N^2}{3}\iint \Big(2 - e^{-\beta V(r_{12})} - e^{-\beta V(r_{23})} - e^{-\beta V(r_{13})} \\ & \qquad + e^{-\beta[V(r_{12})+V(r_{23})+V(r_{13})]}\Big)\, dR_2\, dR_3 \end{aligned} \tag{4.62}$$

を得る．

密度が大きくなるとメイヤーのクラスター展開はあまり役に立たない．非常に高密度なとき（液体）は，最も重要な項は N 番目の項となるからである．別のいい方をすれば，ほとんどの粒子が非常に大きな 1 個のクラスターの一員となる．つまり，液体では全ての粒子は N 個の粒子からなる 1 つのクラスターをなしているということである．

剛体球気体

「剛体球気体，つまり，互いに突き抜けることができず，しかも接触したとき以外は互いに力を及ぼさない小さな球からなる気体の分配関数はどうなるのか？」という質問があるかもしれない．残念ながら，この質問には未だ答えはない．この質問は別の述べ方をすることもできる．

$$Z_N = \underset{\substack{\text{任意の 2 点は } 2a \text{ より近くない．} \\ a=\text{球の半径}}}{\not\!\!\int} 1\, d^{3N}\boldsymbol{R}.$$

一方，

$$V^N = \int_{\text{制限なし}} d^{3N}\boldsymbol{R}.$$

よって，$\not\!\!\int d^{3N}\boldsymbol{R}/\int d^{3N}\boldsymbol{R}$ は N 個の点が体積 V の空間に「ばらまかれる」

とき任意の 2 つの粒子が $2a$ より近くない確率である.

4.4 動径分布関数

相互作用が 2 体力の和であるような N 粒子系を考える. 分配関数 Z_N は,

$$Z_N = \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V \right] d^{3N}\boldsymbol{R} \tag{4.63}$$

である. 粒子 1 が $\boldsymbol{R}_1$ に, 粒子 2 が $\boldsymbol{R}_2$ に, $\cdots$ となる確率密度は,

$$\left(\frac{1}{Z_N}\right) \exp[-\beta V(\boldsymbol{R}_1, \ldots, \boldsymbol{R}_N)]$$

であり, ここで因子 $(1/Z_N)$ は規格化定数である. 粒子の 1 つ, 例えば, 粒子 1 が $\boldsymbol{R}_1$ にあり, その他の粒子が任意の場所にいる確率は,

$$\left(\frac{1}{Z_N}\right) \int \exp[-\beta V(\boldsymbol{R}_1, \ldots, \boldsymbol{R}_N)]\, d^3\boldsymbol{R}_2\, d^3\boldsymbol{R}_3 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N$$

である. N 個粒子があるので, 粒子のどれか 1 つが $\boldsymbol{R}_1$ にある確率密度

$$\begin{aligned} n_1(\boldsymbol{R}_1) =& \frac{N}{Z_N} \int \exp[-\beta V(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \ldots, \boldsymbol{R}_N)]\, d^3\boldsymbol{R}_2 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N \\ =& \frac{N}{Z_N} \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V(r_{ij}) \right] d^3\boldsymbol{R}_2 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N \end{aligned} \tag{4.64}$$

となる[1]. n_1 は 1 粒子密度あるいは **1 粒子分布関数**と呼ばれる.

2 粒子分布関数 $n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2)$ は,

$$n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) = \frac{N(N-1)}{Z_N} \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V(r_{ij}) \right] d^3\boldsymbol{R}_3 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N \tag{4.65}$$

と定義される. n_2 は粒子のどれか 1 つを $\boldsymbol{R}_1$ に, 他のどれか 1 つを $\boldsymbol{R}_2$ に見いだす確率密度である. 液体や気体の場合, $n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2)$ は 2 つの粒子間距離の関数で,

$$n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) = n_2(r_{12})$$

となる.

---

[1] [訳注] これは正確な表現ではない. $n_1(\boldsymbol{R}_1)$ は $\boldsymbol{R}_1$ での単位体積あたりの粒子数の期待値, $n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2)$ は $\boldsymbol{R}_1$ と $\boldsymbol{R}_2$ での単位体積あたりの粒子数の積の期待値である.

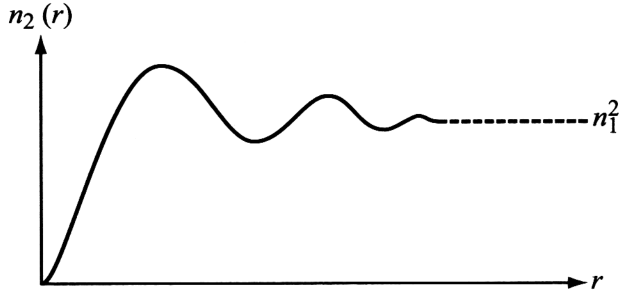


図 4.5　2 粒子分布関数.

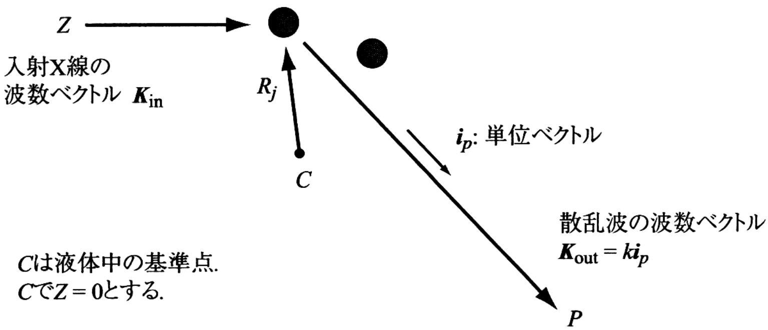


図 4.6　X 線回折.

$n_2(r)$ の一般的な形状は図 4.5 のようになる．$r \to \infty$ のとき $n_2(r)$ は，n_1 を 1 粒子密度とすると，n_1^2 に近づく．というのも，距離が大きいと，ある原子の存在は他の原子の分布には影響を及ぼさないからである．

図 4.6 に示されているように，動径分布関数 $n_2(r)$ は，X 線あるいは中性子回折と関連している．X 線が z 軸に沿って入射し，液体中の原子に散乱される．散乱された X 線はこの液体から離れた場所 P で観測されるとする．P で観測される振幅は各々の原子による散乱振幅の和であり，各々の原子による散乱振幅は，

$$a(\theta)(e^{ikR}/R)$$

のような形で表される．ここで，R は散乱原子までの距離で，$a(\theta)$ はここでは重要でない散乱の角度依存性を表している．入射波の位相 e^{ikZ} を考慮して，

$$(\text{振幅}) = a(\theta)\sum_j \left(e^{ikR_{jP}}e^{ikZ_j}/R_{jP}\right) \tag{4.66}$$

と書く．P は観測点である．このとき近似的に，

$$R_{jP} = R_{CP} - \boldsymbol{R}_j \cdot \boldsymbol{i}_P$$

であり，また，

$$\begin{aligned} kZ_j =& \boldsymbol{K}_{\text{in}} \cdot \boldsymbol{R}_j, \\ k\boldsymbol{i}_P =& \boldsymbol{K}_{\text{out}} \end{aligned}$$

と書くことができる．よって，式 (4.66) は，

$$(\text{振幅}) = a(\theta)\frac{e^{ikR_{CP}}}{R_{CP}}\sum_j e^{-i\boldsymbol{K}_{\text{out}}\cdot\boldsymbol{R}_j}e^{i\boldsymbol{K}_{\text{in}}\cdot\boldsymbol{R}_j}$$

あるいは

$$(\text{振幅}) = a(\theta)\frac{e^{ikR_{CP}}}{R_{CP}} \cdot G \tag{4.67}$$

とも書ける．ここで，

$$G = \sum_j \exp[i(\boldsymbol{K}_{\text{in}} \cdot \boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{K}_{\text{out}} \cdot \boldsymbol{R}_j)] = \sum_j \exp(i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_j)$$

で

$$\boldsymbol{q} \equiv \boldsymbol{K}_{\text{in}} - \boldsymbol{K}_{\text{out}}$$

とおいた．

X 線の強度は，

$$(\text{強度}) = |(\text{振幅})|^2 = (|a(\theta)|^2/R_{CP}^2)|G|^2 \tag{4.68}$$

で与えられる．強度を計算するためには，$|G|^2$ の期待値を知っている必要がある．ここで，

$$|G|^2 = \sum_{i,j=1}^{N} e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)}$$

であり，液体に対しては，2 重和の $i=j$ の項を無視すると，

$$\langle |G|^2 \rangle = N(N-1) \int e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_1-\boldsymbol{R}_2)} \left[\frac{\exp[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V(r_{ij})]}{Z_N} \right] d^{3N}\boldsymbol{R} \quad (4.69)$$

を得る．なぜなら，括弧 [ ] の中の項は配置 $\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \ldots, \boldsymbol{R}_N$ をとる確率だからである．ここで，式 (4.65) を用いて，

$$\langle |G|^2 \rangle = \int e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_1-\boldsymbol{R}_2)} n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2)\, d^3\boldsymbol{R}_1\, d^3\boldsymbol{R}_2 \quad (4.70)$$

と書く．$n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2)$ が $|\boldsymbol{R}_1 - \boldsymbol{R}_2|$ にのみ依存するときは，V を液体の体積，$q = |\boldsymbol{q}|$ とおくと，

$$\langle |G|^2 \rangle = V \int e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{X}} n_2(|\boldsymbol{X}|)\, d^3\boldsymbol{X} = \frac{4\pi V}{q} \int r\, n_2(r) \sin qr\, dr \quad (4.71)$$

となる．

4.5 熱力学関数

古典系では，$n_2(r)$ が分かっていると，全ての熱力学関数を求めることができる．

内部エネルギーは

$$U = \frac{3}{2}RT - \frac{1}{Z_N}\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \quad (4.72)$$

である．ここで，Z_N は式 (4.2) で定義した分配関数であり，いまの場合は，

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_N}\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} &= -\int \frac{V(r_{12}) \exp[-\beta \sum V]}{Z_N} d^{3N}\boldsymbol{R} \\ &\quad - \int \frac{V(r_{23}) \exp[-\beta \sum V]}{Z_N} d^{3N}\boldsymbol{R} - \cdots \\ &= -\frac{N(N-1)}{2} \int V(r_{12}) \frac{\exp[-\beta \sum V]}{Z_N} d^{3N}\boldsymbol{R} \end{aligned}$$

となる．ここで，式 (4.65) を用いると，

$$\frac{1}{Z_N}\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = -\frac{1}{2} \int V(r_{12}) n_2(r_{12})\, d^3\boldsymbol{R}_1\, d^3\boldsymbol{R}_2$$

あるいは,

$$U = \frac{3}{2}RT + \frac{(\text{体積 } V)}{2}\int V(r)n_2(r)4\pi r^2\,dr \tag{4.73}$$

に到達する.

この結果は，すでに予期していたかもしれない．式 (4.73) の最初の項は運動エネルギーであり，2 番目の項はポテンシャルエネルギーである．後者は 2 体ポテンシャル $V(r)$ に起因しており，因子 1/2 は各々の対が 2 度数えられていることによる.

圧力は

$$pV = RT - \frac{(\text{体積 } V)}{6}\int \boldsymbol{R}\cdot\nabla V(\boldsymbol{R})n_2(\boldsymbol{R})\,d^3\boldsymbol{R} \tag{4.74a}$$

または,

$$pV = RT - \frac{(\text{体積 } V)}{6}\int rV'(r)n_2(r)4\pi r^2\,dr \tag{4.74b}$$

のように表される．これらは，古典論的な公式であり，液体ヘリウムには適用できない．式 (4.74b) は以下のようにして導くことができる．式 (2.121) から,

$$3pV = 2\langle\ \text{運動エネルギー}\ \rangle - \left\langle \sum_{i<j} r_{ij}V'(r_{ij})\right\rangle \tag{4.75}$$

である.

式 (4.73) より，$\langle$ 運動エネルギー $\rangle = (3/2)RT$ である．式 (4.75) の第 2 項は,

$$\begin{aligned}\left\langle \sum_{i<j} r_{ij}V'(r_{ij})\right\rangle &= \frac{N(N-1)}{2}\langle r_{12}V'(r_{12})\rangle \\ &= \frac{N(N-1)}{2Z_N}\int r_{12}V'(r_{12})e^{-\beta(V(r_{12})+V(r_{13})+\cdots)}\,d^{3N}\boldsymbol{R} \\ &= \frac{V}{2}\int r_{12}V'(r_{12})n_2(r_{12})\,d^3(\boldsymbol{R}_1-\boldsymbol{R}_2)\end{aligned}$$

と書くことができる.

以上より，式 (4.74b) が導かれる．式 (4.74a) は，ポテンシャルが球対称でな

い場合への自明な一般化である．式 (4.74a) の被積分関数の中の積 $\boldsymbol{R}\cdot\nabla V(\boldsymbol{R})$ の長時間平均は**ビリアル**と呼ばれる[2]．

力が $(n-1)$ 次の同次式であれば，

$$V(r) = cr^n$$

であり，それゆえ，

$$rV'(r) = ncr^n = nV(r)$$

であって，これらと式 (4.73), (4.74b) から，

$$3pV + nU = (3 + \tfrac{3}{2}n)RT \tag{4.76}$$

となる．この関係は**ビリアル定理**と呼ばれる．

練習問題　低密度で，

$$n_2(r) = n_1^2 e^{-\beta V(r)}$$

となることを示せ．この結果を式 (4.74) に用いて，ビリアル展開におけるビリアル係数を求めよ．

4.6　n_2 に対するボルン (Born)–グリーン (Green) 方程式

4.5 節では，$n_2(r)$ が与えられれば，全ての熱力学関数が得られることを指摘した．また，4.1 節では，2 体ポテンシャルが与えられたとき，どうすれば $e^{-\beta F}$ が（原理的に）求められるのかを示し，さらに F から全ての熱力学的関数が得られることも示した．しかし，$e^{-\beta F}$ を得るには，およそ 10^{23} もの変数についての積分をしなければならない．コンピュータでもそのような積分はできないので，なんとかして近似的に答えを得る方法を見つけなければならない．メイヤーのクラスター展開もそうした方法の 1 つであり，気体に対しては満足のできるものであった．いままで，液体に対して，F の 10^{23} 回よりも 6 回だけ少ない積分で済む $n_2(r)$ に F をおきかえた．明らかに，まだ

---

2 ［訳注］ビリアルはこの値の 1/4，つまり粒子間の力が中心力の場合についていえば，$\frac{1}{2}\sum_{i<j} r_{ij}V'(r_{ij})$ の長時間平均として定義されていることが多い．

まだ道は険しい．この怪物のような積分を近似的に計算する1つの方法はボルン–グリーン方程式を用いることである．

式 (4.65) で定義された $n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2)$ は，

$$n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) = \frac{N(N-1)}{Z_N} \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V\right] d^3\boldsymbol{R}_3 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N$$
$$= \frac{N(N-1)}{Z_N} \int \exp\left[-\beta \sum_{i\neq 1} V(r_{1i}) - \beta \sum_{\substack{i\neq 1\\ j\neq 1}} V(r_{ij})\right] \times d^3\boldsymbol{R}_3 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N$$

のように変形できる．上の方程式を微分すると，

$$\nabla_1 n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) = -\frac{\beta N(N-1)}{Z_N} \int \left[\nabla_1 V(r_{12}) + \sum_{\substack{i\neq 1\\ i\neq 2}} \nabla_1 V(r_{1i})\right] \times \exp\left(-\beta \sum_{\text{粒子対}} V\right) d^3\boldsymbol{R}_3 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N \qquad (4.77)$$

を得る．

$$n_3(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \boldsymbol{R}_3) = \frac{N!}{(N-3)!\, Z_N} \exp\left[-\beta \sum_{\text{粒子対}} V\right] d^3\boldsymbol{R}_4 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N \quad (4.78)$$

と定義すると，式 (4.77) は，

$$\nabla_1 n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) = -\beta \nabla_1 V(r_{12}) n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) - \beta \int \nabla_1 V(r_{13}) n_3(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \boldsymbol{R}_3)\, d^3\boldsymbol{R}_3 \qquad (4.79)$$

のように書ける．これが**ボルン–グリーン方程式**である[3]．

この方程式の特別な性質は $n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2)$ と $n_3(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \boldsymbol{R}_3)$ の両方が関わっていることである．さらに進めると，n_3 の方程式を書くには n_4 を必要とし，n_4 の方程式は n_5 を必要とし，以下同様である．つまり，一種の方程式の階

[3] ［原注］M. Born and H.S. Green, *Proc. Roy. Soc.* (London) A**188**, 10 (1946). J. Yvon, *Actualities Scientifique et Industrielles* (Herman and Cie, Paris 1935), No. 203 も参照せよ．

層を得る．このような階層は，例えば，中間子場の理論などの他の物理分野でも現れる．しかし，これらの方程式を一般的に正確に取り扱う方法は確立されていない．例えば，n_5 を推測し，そこで階層を打ち切り，n_2 まで遡って計算した場合，n_2 のよい推測値が得られるかもしれない．しかし，n_2 に近づくにつれ，n_5 の推定値の誤差が重要でなくなるということは証明されてはいない．

階層を閉じる1つの独創的方法はカークウッド (Kirkwood) によるものである．$\boldsymbol{R}_3$ が $\boldsymbol{R}_1$, $\boldsymbol{R}_2$ よりも十分離れているとき，

$$n_3(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \boldsymbol{R}_3) \to n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) n_1$$

となる．こういった考えの下に，カークウッドは，

$$n_3(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \boldsymbol{R}_3) = \frac{n_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) n_2(\boldsymbol{R}_2, \boldsymbol{R}_3) n_2(\boldsymbol{R}_3, \boldsymbol{R}_1)}{n_1^3} \tag{4.80}$$

という近似を思いついた．この近似は**カークウッド近似**[4]あるいは，**重ね合わせ近似**と呼ばれる．式 (4.79) に式 (4.80) を用いると n_2 を解くことができる．

4.7 1次元気体

液体と気体の熱力学に関連する積分を計算するという試みはまだ完全には成功してはいない．カークウッド近似はそんなに悪くないのかもしれないが，どうしたら一般化できるのか正確には分からないし，さらによい結果を与える一般化の方法があるのかも分からない．計算の労力を増すほど，漸進的に計算精度が上がっていくような方法を見いだしたいのだが，現在のところ，そのような方法はない．

我々は，あまりに難しすぎる問題に直面している．しかし，これとよく似た性質を持つ解ける問題をここで扱うことで，解けない問題についても多少なりとも見識が得られるかもしれない．

[4] ［原注］J.G. Kirkwood and E.M. Boggs, *J. Chem. Phys.* **10**, 394 (1942).

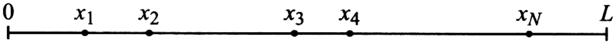


図 4.7　1次元空間のみに運動を制限された気体粒子.

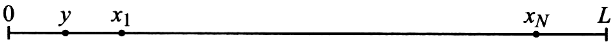


図 4.8　位置 y に原子の1つが固定されている.

例えば，直線上のみを動くことができる気体粒子を考える（図 4.7）．まず，最近接の相互作用のみを仮定する．分配関数は，

$$Z_N(L) = \int_{0<x_1<x_2<\cdots<x_N<L} e^{-\beta[V(x_1-x_2)+V(x_2-x_3)+\cdots]}\,dx_1\,dx_2\cdots dx_N \tag{4.81}$$

であり，長さ L は固定されている．

Z_{N+1} を Z_N を用いて表す漸化式の関係を得ることができたら，問題解決のためのよい出だしとなるだろう．しかし，これすら叶わないので，系の巨視的な振る舞いを変えずに分配関数の漸化式の関係が得られるように問題を修正する．x_1 の前にもう1つの原子を置き，その位置 y を固定する（図 4.8）．この場合の分配関数を $P_N(y, L)$ とすると，

$$P_N(y,L) = \int_{y<x_1<x_2<\cdots<x_N<L} e^{-\beta[V(y-x_1)+V(x_1-x_2)+\cdots]}\,dx_1\,dx_2\cdots dx_N \tag{4.82}$$

となる．式 (4.82) では y は固定されている．次に図 4.9 で示されている状況について考える．式 (4.82) より，

$$P_{N+1}(z,L) = \int_{z<y<x_1<\cdots<x_N<L} e^{-\beta[V(z-y)+V(y-x_1)+\cdots]}\,dy\,dx_1\cdots dx_N \tag{4.83}$$

と書くことができる．この積分で z は固定されており，y は積分変数である．

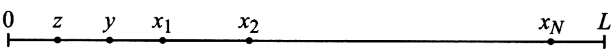


図 4.9　位置 z に原子の1つが固定されている.

式 (4.83) より，

$$P_{N+1}(z,L)=\int\limits_{z<y} e^{-\beta V(z-y)}\,dy \times \int\limits_{y<x_1<\cdots<x_N<L} e^{-\beta[V(y-x_1)+V(x_1-x_2)+\cdots]}\,dx_1\cdots dx_N$$
$$=\int\limits_{z<y<L} P_N(y,L)e^{-\beta V(z-y)}\,dy \tag{4.84}$$

である．$P_N(y,L)$ を使って，大分配関数

$$e^{-\beta g}=\sum_N e^{\beta\mu N}e^{-\beta F_N}=\sum_N e^{\beta\mu N}\frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{N/2}Z_N$$

を作ることができる．いまの場合，$Z_N/N!=P_N(y,L)$ となる（因子 $1/N!$ は P_N の積分で範囲を全ての粒子について $[0,L]$ とはせずに，$y<x_1<\cdots<x_N<L$ と制限していることによる）．因子 $(m/2\pi\hbar^2\beta)^{N/2}$ は μ を調整することにより $e^{\beta\mu N}$ に吸収させることができる．すると，

$$e^{-\beta g}=\sum_N e^{\beta\mu N}P_N(y,L) \tag{4.85a}$$

となる．

1.1 節の最後で説明したように，同じ μ を持つ独立な部分系がある場合の g は，それぞれの部分系での g_i の和である．1.7 節では N を系全体の粒子数の期待値であるとするとき $F=g+\mu N$ と定義した．明らかに，いくつかの独立な部分系からなる F もまた，それぞれの部分系においての F の和である．

粒子数が十分多いときは，直線が互いにほとんど相互作用しないいくつかの線分からなっていると考えることができる．そう考えると，F/V は（温度一定として）密度のみの関数であることは容易に分かり，$F=Vf(V/N)$ と書ける．この形で書ける F が式 $g=-pV$ と等価であることを示すのはそれほど難しくはない．この証明は以下のようにしてできる．1.7 節より，

$$\mu=\left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_V,\qquad p=-\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_N$$

である．$F = Vf(V/N)$ を用いて，

$$
\begin{aligned}
g + pV =& F - \mu N + pV \\
=& F - N \frac{\partial F}{\partial N}\bigg|_V - V \frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_N \\
=& F - N\left[-\frac{V^2}{N^2} f'\left(\frac{V}{N}\right)\right] - V\left[f\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{V}{N} f'\left(\frac{V}{N}\right)\right] \\
=& F - Vf\left(\frac{V}{N}\right) \\
=& 0
\end{aligned}
$$

を得る．

系の「体積」は $L - y$ であるから，式 (4.85a) は，

$$e^{\beta p(L-y)} = \sum_N e^{\beta\mu N} P_N(y, L) \tag{4.85b}$$

と書くことができる．式 (4.84) に $e^{(N+1)\beta\mu}$ を掛け，N について和をとると，

$$e^{p(L-z)\beta} = e^{\beta\mu} \int_z^L e^{p(L-y)\beta} e^{-\beta V(z-y)}\, dy \tag{4.86}$$

を得る．これから，

$$e^{-\beta\mu} = \int_z^L e^{-p(y-z)\beta} e^{-\beta V(z-y)}\, dy$$

あるいは，

$$e^{-\beta\mu} = \int_0^\infty e^{-p\beta x} e^{-\beta V(x)}\, dx \tag{4.87}$$

が導かれる．この積分は上端の値に敏感でないのでこれを ∞ におきかえた．これが，全ての熱力学量を求めるために必要な結果である．例えば，

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial g}{\partial \mu} = \frac{\partial p(\mu,\beta)V}{\partial \mu} = V\frac{\partial p}{\partial \mu} = L\frac{\partial p}{\partial \mu}$$

となる（V は「体積」つまり，1 次元では系の長さ L）．式 (4.87) は，

$$0 = \beta\mu + \log \int_0^\infty e^{-p\beta x} e^{-\beta V(x)}\, dx = f[\mu, \beta, p(\mu,\beta)]$$

のように書くことができる．$0 = df/d\mu$ から，

$$\frac{\partial p}{\partial \mu} = -\frac{\partial f/\partial \mu}{\partial f/\partial p} = \frac{\int_0^\infty e^{-p\beta x} e^{-\beta V(x)}\, dx}{\int_0^\infty x e^{-p\beta x} e^{-\beta V(x)}\, dx}$$

となる．

練習問題　最近接と第 2 近接の相互作用を考慮した場合の化学ポテンシャルを導け（直線の左端近くの 2 つの原子を固定して，漸化式を導け．結果として，積分方程式が得られる）．

隣接する 2, 3 個の粒子間においてのみポテンシャルが作用するとした場合，直線上の粒子の問題は解くことができることが明らかになった．それでは，系の全ての原子間に相互作用が働くとしたらどうか？ 特定の形のポテンシャルについては，依然問題を解くことができる．4.8 節では，ポテンシャル $e^{-|x|}$ の場合について議論する．

4.8　ポテンシャルが $e^{-|x|}$ のときの 1 次元気体

ここでは，全ての粒子が他の全ての粒子とポテンシャルが $V(x) = e^{-|x|}$ で表される反発的な相互作用を受けている 1 次元気体について議論する．

引力だけで反発力が働かない場合は，全ての粒子が同じ位置にあるような配置となる傾向にある．ポテンシャルは粒子対の数 $N(N-1)/2$ に比例する．したがって，粒子対の数が増すほどポテンシャルは低下し，究極的には全ての粒子は 1 点に集中する．この結果はさしたる意味もないので，反発力が働く場合について考える．

N 個の粒子が長さ L の直線上に分布しているとする（図 4.10）．

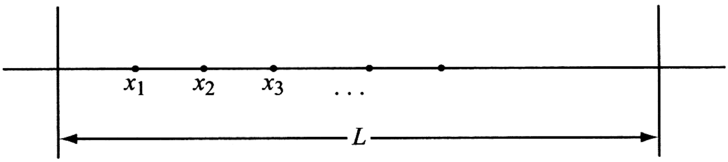


図 4.10　1 次元気体．

$$e^{-\beta F_N} = \frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{N/2}\int_0^L\cdots\int \exp\left(-\beta\sum_{i<j} e^{-|x_i-x_j|}\right)dx_1\cdots dx_N$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{N/2}\int_{0<x_1<\cdots<x_N<L}\exp\left[-\beta\sum_{i<j} e^{(x_i-x_j)}\right]dx_1\cdots dx_N$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{N/2}\int_{0<x_1<\cdots<x_N<L}\exp\left\{-\beta\left[e^{x_1}(e^{-x_2}+\cdots+e^{-x_N}) + \sum_{j>i\geq 2} e^{(x_i-x_j)}\right]\right\}dx_1\cdots dx_N$$

を計算したい.

以前と同様に問題を少し変更して，x_1 の前の固定された位置 y に原子を 1 つ追加する．$\alpha = e^y$ とおき，y は後でゼロとする．この系の分配関数は,

$$I_N(\alpha, L) = \int_{0<y<x_1<\cdots<L}\exp\left\{-\beta\left[\alpha(e^{-x_1}+\cdots+e^{-x_N}) + \sum_{j>i\geq 1} e^{(x_i-x_j)}\right]\right\}dx_1\cdots dx_N \tag{4.88}$$

となる．すると,

$$I_{N+1}(\alpha, L) = \int_{0<y<x_0<x_1<\cdots<L}\exp\left\{-\beta\left[\alpha(e^{-x_0}+e^{-x_1}+\cdots+e^{-x_N}) + \sum_{j>i\geq 0} e^{(x_i-x_j)}\right]\right\}dx_0\cdots dx_N$$

$$= \int_{0<y<x_0<\cdots<L}\exp(-\beta\alpha e^{-x_0}) \times \exp\left\{-\beta\left[(\alpha+e^{x_0})(e^{-x_1}+\cdots+e^{-x_N}) + \sum_{j>i\geq 1} e^{(x_i-x_j)}\right]\right\}dx_0\cdots dx_N$$

$$= \int_y^L \exp(-\beta\alpha e^{-x_0}) I_N(\alpha+e^{x_0}, L-y)\,dx_0 \tag{4.89}$$

である．4.7 節と同様に，巨視的な性質に変更を加えることなく問題をさらに修正することができる．N が変化してよいとして，化学ポテンシャルを導入して，

$$e^{-\beta g} = \sum_N I_N(\alpha, L) e^{\beta\mu N}$$

と定義する．$I_N(\alpha, L)$ は粒子の 1 つが $y = \log\alpha$ に固定された系の分配関数であるので，その長さは $L - \log\alpha$ であり，$g = -p(L - \log\alpha)$ となる．

式 (4.89) に $e^{(N+1)\mu\beta}$ を掛け，和をとり，$y = 0$ とおき，L を ∞ におきかえる．簡単な計算の結果，

$$e^{-\mu\beta} = \int_0^\infty \exp\{-\beta[e^{-x_0} + p\log(1 + e^{x_0})]\}\, dx_0 \tag{4.90}$$

となる．式 (4.90) から系の全ての熱力学的性質を得ることができる．また，点ゼロに固定された原子はその性質を変えないと仮定しても差し支えない．しかし，原子をゼロに固定しない場合，何ができるか調べてみよう．位置 x_1 にある原子に働く力は気体中の他の全ての原子によるものであり，これらの原子の効果は付加的なパラメーターを 1 つ含んだポテンシャルで記述できる．すなわち，$c = \sum_i e^{-x_i}$ とすると，この最初の原子はポテンシャル $(ce^{x_1} - 1)$ の中を動く．1 つの原子の位置を指定する代わりに，x_1 にある原子が感じるポテンシャルを決める c を付加的なパラメーターとして指定することにする．分配積分

$$G_{\substack{N\\L}}(c) = \int \exp\left[-\beta\sum_{i<j} e^{-(x_j - x_i)}\right] dx_1 \cdots dx_N$$

を計算する．ここで，積分は条件

$$\sum_i e^{-x_i} = c$$

と，$0 < x_1 < \cdots < x_N < L$ の範囲で行う．数学的には，

$$G_{\substack{N\\L}}(c) = \int_{0<x_1<\cdots<x_N<L} \exp\left[-\beta\sum_{i<j} e^{-(x_j - x_i)}\right]\delta\left(c - \sum_i e^{-x_i}\right) dx_1 \cdots dx_N \tag{4.91}$$

となる．$c<0$ のとき $G_{\substack{N\\L}}(c)=0$，および

$$e^{-\beta F_N}=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{N/2}\int_0^\infty G_{\substack{N\\L}}(c)\,dc$$

となることに注意しよう．漸化式を得るため，x_1 をとりあえず固定して，他の変数についての積分を先に行う．

式 (4.91) は，

$$G_{\substack{N\\L}}(c)=\int\exp\left[-\beta{\sum_i}'e^{-(x_i-x_1)}-\beta{\sum_{i<j}}'e^{-(x_j-x_i)}\right]\\ \times\delta\left(c-e^{-x_1}-{\sum_i}'e^{-x_i}\right)dx_1\cdots dx_N \qquad (4.92\text{a})$$

と書きかえることができる．ここで，

$${\sum_i}'\equiv\sum_{i\neq 1}$$

である．δ 関数の存在により，被積分関数の指数の ${\sum_i}'e^{-x_i}$ は $c-e^{-x_1}$ におきかえることができる．議論をより明確にするために，$x_i'=x_i-x_1$ とおきかえる．すると，

$$G_{\substack{N\\L}}(c)=\int_0^L dx_1\int_{x_1}^L\delta\left(c-e^{-x_1}-e^{-x_1}{\sum_i}'e^{-x_i'}\right)\\ \times\exp\left[-\beta{\sum_i}'e^{-x_i'}-\beta{\sum_{i<j}}'e^{-(x_j'-x_i')}\right]dx_2\cdots dx_N \qquad (4.92\text{b})$$

となる．$\delta(ax)=(1/|a|)\delta(x)$ より，

$$\delta\left(c-e^{-x_1}-e^{-x_1}{\sum_i}'e^{-x_i'}\right)=e^{x_1}\delta\left(ce^{x_1}-1-{\sum_i}'e^{-x_i'}\right)$$

となる．式 (4.92b) は，

$$G_{\substack{N\\L}}(c)=\int_0^L dx_1\,\exp(x_1)\exp[-\beta(ce^{x_1}-1)]\int_0^{L-x_1}\delta\left[ce^{x_1}-1-{\sum_i}'e^{-x_i'}\right]\\ \times\exp\left[-\beta{\sum_{i<j}}'e^{-(x_j'-x_i')}\right]dx_2'\cdots dx_N'$$

$$= \int_0^L dx_1 \; \exp(x_1) \exp[-\beta(ce^{x_1} - 1)] G_{\substack{N-1 \\ L-x_1}}(ce^{x_1} - 1) \tag{4.93}$$

と書きかえることができる．一般に，解は式 (4.93) から得られるが，これを求めるのは非常に困難である．後で用いるために，

$$\sum_N \alpha^N G_{\substack{N \\ L}}(c) = e^{\beta p L} g(c), \tag{4.94}$$

$$\alpha = e^{\beta\mu},$$

$$p = (\text{圧力})$$

と（N 粒子に対して）定義する．式 (4.93) と (4.94) を組み合わせることにより，

$$g(c) = \alpha \int_0^\infty dx \; \exp(x) \exp[-\beta(ce^x - 1)] e^{-\beta p x} g(ce^x - 1) \tag{4.95}$$

を得る．ここで $x = x_1$ とおきかえ，積分の上限を $L \to \infty$ とした．この積分方程式の固有値を求めることにより，α と p の間の関係を得ることができる．この際，$g(c)$ そのものは重要でない．$g(c)$ の境界値は，$c < 0$ に対して $g(c) = 0$ である．式 (4.95) を微分で表すために，

$$\begin{aligned} h(c) &= e^{-\beta c} g(c), \\ g(c) &= \alpha \int_0^\infty dx \, e^x e^{-\beta p x} h(ce^x - 1), \\ g'(c) &= \alpha \int_0^\infty dx \, e^{2x} e^{-\beta p x} h'(ce^x - 1) \\ &= \frac{\alpha}{c} \int_0^\infty dx \, e^x e^{-\beta p x} \frac{d}{dx}[h(ce^x - 1)] \end{aligned}$$

とおきかえる．部分積分により，

$$\begin{aligned} g'(c) &= \frac{\alpha}{c} h(ce^x - 1) e^x e^{-\beta p x} \Big|_0^\infty - \frac{\alpha}{c} \int_0^\infty h(ce^x - 1)(1 - \beta p) e^{x - \beta p x} \, dx \\ &= \frac{(\beta p - 1)}{c} g(c) - \frac{\alpha}{c} h(c - 1) \\ &= \frac{(\beta p - 1)}{c} g(c) - \frac{\alpha}{c} e^{-\beta(c-1)} g(c - 1) \end{aligned} \tag{4.96}$$

となる．式 (4.96) は見た目には微分方程式のようだが，$g(c)$ と $g(c-1)$ の

両方が入っているので，そうではない．

他の形にするため，

$$g(c) = e^{-\beta c^2/2} f(c),$$
$$g'(c) = -\beta c e^{-\beta c^2/2} f(c) + e^{-\beta c^2/2} f'(c)$$

を代入すると，式 (4.96) は，

$$cf'(c) - \beta c^2 f(c) - (\beta p - 1) f(c) = -\alpha e^{\beta/2} f(c-1)$$

となる．ラプラス (Laplace) 変換

$$\varphi(q) = \int_0^\infty e^{-qc} f(c)\, dc$$

を用いて，$\varphi(q)$ の方程式を求めることができる．つまり，

$$\int_0^\infty e^{-qc} c f'(c)\, dc = -\frac{d}{dq} \int_0^\infty e^{-qc} f'(c)\, dc$$
$$= -\frac{d}{dq}[q\varphi(q)]$$

および

$$\int_0^\infty e^{-qc} c^2 f(c)\, dc = \frac{d^2}{dq^2}\varphi(q)$$

であり，これから

$$\frac{d}{dq}[q\varphi(q)] + \beta \frac{d^2}{dq^2}\varphi(q) + (\beta p - 1)\varphi(q) = \alpha e^{\beta/2} e^{-q} \varphi(q)$$

を得る．

$$\varphi(q) = e^{-q^2/4\beta} \psi(q)$$

を代入して，

$$-\beta \psi''(q) = \left[-\frac{q^2}{4\beta} - \alpha e^{\beta/2} e^{-q} + (\beta p - 1) + \frac{1}{2} \right] \psi(q) \qquad (4.97)$$

のように1階微分の項を消去する．代わりに，フーリエ変換

$$\varphi(\omega) = \int e^{i\omega c} f(c)\, dc$$

を用い，

$$\psi(\omega) = e^{-\omega^2/4\beta}\varphi(\omega)$$

を代入すると

$$\beta\psi''(\omega) = \left(\frac{\omega^2}{4\beta} - \alpha e^{\beta/2}e^{i\omega} + (\beta p - 1) + \frac{1}{2}\right)\psi(\omega) \tag{4.98}$$

を得る．この変形された表式において，境界条件はさだかではない．しかし，関数 $\psi(q)$ もしくは $\varphi(\omega)$ がいたるところ有限であるというのが唯一要求されている条件であろう．かくして，原理的には，α と p の間の関数関係を得ることができるようになった．

4.9　凝集について

例えば，先ほど考えた反発力が働いているような 1 次元気体においては，凝集は起こらない．代わりに，図 4.11 に示したようなポテンシャルによって反発力と引力の両方がある場合について考えよう．$T = 0\,\mathrm{K}$ では全ての粒子は図 4.11 の V_{min} に対応する位置にあって下図のように互いに隣接している．

 $\cdots$

温度が上がるとともに「固体」から    のような原子の集団からなる状態へ連続的に推移する．1 つの原子集団を 2 つに

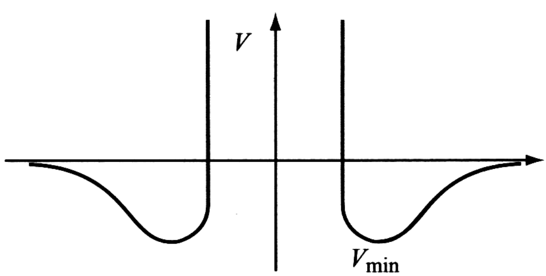


図 4.11　引力と反発力の両方をもたらすポテンシャル．

分裂させるのに必要なエネルギーは，おおまかには，2つの原子を引き離すのに必要なエネルギーに等しく，これを ε としよう．そのような分裂が起こる確率は，$e^{-\varepsilon/kT}$ であり，温度の上昇とともに，このような分裂はおおよそ連続的に起こる．3次元において， のような N 個の原子からなる集団があるとする．Δ をおおよそ，この集団から原子を1つ取り除くのに必要なエネルギーとすると，1つの集団を2つに分割するのに必要なエネルギーは $\varepsilon = N^{2/3}\Delta$ である．よって，この集団が分裂する確率は $e^{-N^{2/3}\Delta/kT}$ である．N が大きいほど，ある有限の確率で原子集団が分裂するためには T が高くなければならない．つまり，1次元においては，有限のエネルギーで任意の原子集団を分裂させることができるので，有限温度では，集団が有限個存在し，凝集状態（すなわち，最大の集団）を構成している（本質的に無限個の）原子の**割合**はゼロである．一方，3次元の場合は確率因子 $e^{-N^{2/3}\Delta/kT}$ によって，気体全体に対し，有限の割合の原子が有限温度で凝集状態をとることができる．

固体に対しては，違いはもっとわずかである．1次元で，温度上昇の際の，ある原子の両側の原子に対する相対的位置の2乗平均誤差を δ^2 としよう．すると，N 個の原子からなる集合体の最初と最後の原子に対する位置の2乗平均誤差は，完全な格子に比べ，$N\delta^2$ である．この誤差は（ある意味）「伝搬」し，温度が上昇すると固体は単調に膨張する．この場合，情報が伝わることができる経路は1つしかない．一方，3次元においては，ある場所にいる原子の位置は離れた場所にいる原子に，1次元の場合に比べ，より大きな影響を与える．というのも，3次元の場合は2つの原子を結びつける多くの経路があり，それらを通じて，力が伝搬するからである．よって固体を溶解させるためには，熱エネルギーがこれらの「多重経路」を通じての力に打ち勝つぐらいに T が高くなければならない．

第5章　秩序–無秩序転移の理論

5.1　序論

この章では，いままでとは異なった種類の統計力学の問題，つまり原子の運動ではなく，その結晶格子上での位置に関する問題を取り扱う．より正確には，2種類の原子からなる合金について考える．例えば，図5.1にあるような立方格子において，2種類の原子 A と B の格子点の占有方法については，起こりやすい配列があるであろう．絶対零度の場合について考えてみる．この場合，本質的には2種類の原子配列が可能であって，その1つが図に示されている．これらは，物理的な考察から以下のように解釈される．V_{AB} を異種の原子間の相互作用ポテンシャルとし，V_{AA} と V_{BB} を同種原子間のポテンシャルとする．もし，$V_{AB} > (V_{AA} + V_{BB})/2$ であれば，A 原子は他の A 原子の近くにいるのを好み，B 原子についても同様である．このとき固体は2つの

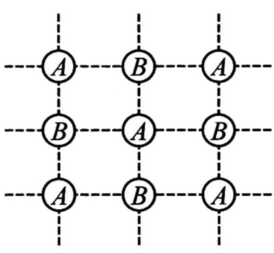


図 5.1　2種類の原子 A, B からなる立方格子.

相異なる部分，すなわち A 原子のみからなる部分と，B 原子のみからなる部分，として存在する傾向にあると考えられる．もし，$V_{AB} < (V_{AA}+V_{BB})/2$ であれば，固体全体にわたり，A 原子と B 原子が交互に配列する傾向にあると考えられる．この固体を加熱すると，徐々に A 原子と B 原子の位置はランダムにいれかわり，キュリー (Curie) 温度で秩序は「溶解」する．そして，もっと高温では，無秩序な状態になる．このような系での分配関数

$$e^{-\beta F} = \sum_{\text{原子の配列}} \exp\left(- \sum_{\text{結合 }(i,j)} \beta V_{ij} \right)$$

を計算することは興味深い．

$$\varepsilon_i = \begin{cases} +1 & (A\text{ 原子のとき}) \\ -1 & (B\text{ 原子のとき}) \end{cases},$$

$$N_A,\ N_B = \quad A, B\text{ 原子の数}$$

と定義する．よって，

$$\varepsilon_i \varepsilon_j = \begin{cases} +1 & (AA\text{ 原子対}) \\ +1 & (BB\text{ 原子対}) \\ -1 & (AB\text{ 原子対}) \end{cases}$$

である．最近接相互作用のみを考え，全原子数 $N_A + N_B$ が一定であるとすると，相互作用エネルギーは，

$$V_{ij} = a\varepsilon_i\varepsilon_j + b\left(\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2}\right) + c$$

の形に書ける．そうすると，

$$\begin{aligned} V_{AA} &= a + b + c, \\ V_{BB} &= a - b + c, \\ V_{AB} &= -a + c \end{aligned}$$

であり，また，

$$2a = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} - V_{AB}$$

となる．よって，上の分配関数の指数関数の部分は，

$$\exp\left(-\beta a\sum_{(i,j)}\varepsilon_i\varepsilon_j\right)\exp\left(-\beta b\sum_{(i,j)}\frac{\varepsilon_i+\varepsilon_j}{2}\right)\exp(-\beta c)$$

となる．最後の指数関数 $e^{-\beta c}$ は定数であり，計算に関わってこない．

$\sum_{結合}(\varepsilon_i+\varepsilon_j)/2$ において各々の原子は一定の回数，この和に寄与する．1 つの原子が寄与する回数はその原子の作る結合の数に等しい，つまり最近接原子の数に等しい．例えば 2 次元正方格子の場合，全ての原子には 4 つの最近接原子がある．よって，

$$\sum_{結合}\frac{\varepsilon_i+\varepsilon_j}{2}=2(N_A-N_B)$$

となる．一般に N_A と N_B を一定に保つとすると，$\sum(\varepsilon_i+\varepsilon_j)/2$ は原子の配置に依存しないので無視できる．したがって，問題は分配関数を得るために

$$\sum\exp\left(-\beta a\sum_{(i,j)}\varepsilon_i\varepsilon_j\right)=\sum\exp\left(-H\sum_{結合}\varepsilon_i\varepsilon_j\right)$$

を計算することである．この式で原子の全ての可能な配置に関して和をとる際，N_A-N_B が一定であるという制限は扱いにくい．この制限を取り除くために，もはやお決まりの「化学ポテンシャル」を導入する．すなわち，N_A-N_B が変化してもよいと問題を変更する（しかし問題の結果は変わらない）．N_A-N_B に対してこれに比例するエネルギーを与える化学ポテンシャルがあり，これは比 N_A/N_B がある特定の値を最もとりやすくする効果がある．このような場合には，

$$\sum_{結合}\frac{\varepsilon_i+\varepsilon_j}{2}=\sum_{原子}\varepsilon_i$$

を無視することはできない．よって問題は

$$\sum\exp\left(-H\sum_{結合}\varepsilon_i\varepsilon_j-J\sum_{原子}\varepsilon_i\right)$$

を計算することに帰着する．ここで，可能な配置についての和をとる際，$N_A+N_B=N$ は一定とするが，N_A, N_B 各々が一定であるとはしない．$J=0$ のときは明らかに $\langle N_A\rangle=\langle N_B\rangle$ の場合を解いていることになる．まず練習と

して，上の和を1次元の場合について計算する．その後，2次元と3次元の場合に有効な近似法について考える．最後に2次元の場合について厳密な和のとり方を示す．3次元の場合についての厳密解はまだ見つかっていない．

ここで，上のモデルは強磁性のモデルとみなすこともできることを述べておかねばならない．原子がスピン1/2を持つとして，$\varepsilon_i = +1$ を上向きスピン，$\varepsilon_i = -1$ を下向きスピンとする．強磁性について，よりよいモデルは，

$$(\text{ハミルトニアン}) = H \sum_{\text{結合}} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j$$

とすることである[1]．ここで，$\boldsymbol{S}_i$ は i 番目の原子のスピン演算子である．このモデルは上で議論した項 $\varepsilon_i \varepsilon_j$ を持つモデルとは等価ではない．例えば，2原子系では，

$$\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 = \frac{1}{2}\left[(\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2)^2 - \frac{3}{2}\hbar^2\right]$$

となる．これは，$\frac{1}{4}\hbar^2$ と $-\frac{3}{4}\hbar^2$ をいう値をとり，前者をとる確率は先験的に3倍高い[2]．つまり，2つの原子のスピン $\frac{1}{2}$ が結合して全スピンが1となる方法は3通りあり，ゼロとなる方法は1通りであるからである．一方，$\varepsilon_i \varepsilon_j$ は2つの値をとり，その先験的確率は等しい．

2つのモデルは異なるが，定性的な結果は似ているであろう．この章ではエネルギーが項 $\varepsilon_i \varepsilon_j$ を持つモデルについて議論する．これはイジング (Ising) モデルと呼ばれる．

5.2　1次元における秩序–無秩序

練習として，1次元系において

$$e^{-\beta F} = \sum_{\substack{\varepsilon_1 = \pm 1 \\ \varepsilon_2 = \pm 1 \\ \cdots}} \exp\Big(- H \sum_i \varepsilon_i \varepsilon_{i+1} - J \sum_i \varepsilon_i \Big)$$

を計算する．

1　[訳注] ハイゼンベルクモデルと呼ばれる．これの導出については7.1節を見よ．

2　[訳注] ここでの，先験的確率とは，熱力学的な効果を考慮する以前の，つまり状態数に比例する確率のことである．

まず，$J=0$ とする．楽に問題を片づける方法は，新しい変数

$$\eta_i = \begin{cases} 1 & (\varepsilon_i = \varepsilon_{i+1} \text{ のとき}) \\ -1 & (\varepsilon_i = -\varepsilon_{i+1} \text{ のとき}) \end{cases}$$

を定義することである．すると，

$$\begin{aligned} e^{-\beta F} &= \sum_{\substack{\eta_1=\pm1 \\ \eta_2=\pm1 \\ \cdots}} \exp\Big[-H\sum_i \eta_i\Big] = \Big(\sum_{\eta_1=\pm1} e^{-H\eta_1}\Big)\Big(\sum_{\eta_2=\pm1} e^{-H\eta_2}\Big)\cdots \\ &=(2\cosh H)^N \end{aligned}$$

となる．よって，$F=-N/\beta\log(2\cosh H)$ であり，計算は完了である．

$J\neq0$ のときは上の方法は適用できないので，もうすでになじみになった手法を用いる必要がある．すなわち，大きな N に対して，もとの問題とほとんど同じだが漸化式の関係を求めることができるような新しい問題を作り出す．終端の粒子が固定された ε を持つような系における分配関数の計算を試みよう．

$$\begin{aligned} X_N(\varepsilon_{N+1}) = \sum_{\varepsilon_1,\varepsilon_2\cdots\varepsilon_N} \exp\big[&-H(\varepsilon_1\varepsilon_2+\cdots+\varepsilon_N\varepsilon_{N+1}) \\ &-J(\varepsilon_1+\varepsilon_2+\cdots+\varepsilon_{N+1})\big] \end{aligned}$$

とおくと，

$$X_{N+1}(\varepsilon_{N+2}) = \sum_{\varepsilon_{N+1}=\pm1} X_N(\varepsilon_{N+1})\exp\big[-H\varepsilon_{N+1}\varepsilon_{N+2} - J\varepsilon_{N+2}\big]$$

となる．原子数が多いときの自由エネルギーは原子数に比例しなければならない．それゆえ，

$$X_{N+1}(\varepsilon_{N+2}) = e^{\beta\mu}X_N(\varepsilon_{N+1})$$

となる．ここで，μ は大きな N に対して N によらない．つまり自由エネルギーは $F=-\mu N$ となる．結果として，漸化式の関係は2元連立1次方程式

$$e^{\beta\mu}X_N(y) = \sum_{\chi=\pm1} X_N(\chi)e^{-H\chi y - Jy} \quad (y=\pm1)$$

となる．$(X_N(1),\ X_N(-1))$ を上の方程式の固有ベクトル，$e^{\beta\mu}$ を固有値であるとみなすと，次に何をすべきか容易に分かる．つまり $e^{\beta\mu}$ を求めるには

$$0 = \det\begin{pmatrix} e^{-H-J} - e^{\beta\mu} & e^{H+J} \\ e^{H-J} & e^{-H+J} - e^{\beta\mu} \end{pmatrix}$$

を解かなければならない．結果は，

$$e^{\beta\mu} = e^{-H}\cosh J \pm e^{H}\sqrt{1 + e^{-4H}\sinh^2 J}$$

となる．解が2つあるが，どちらが求める解なのか？ $J = 0$ の場合に立ち返ってみれば，$e^{\beta\mu}$ が $2\cosh H = e^{-H} + e^{H}$ となるのは明らかだ．よって，一般的な解は，

$$e^{\beta\mu} = e^{-H}\cosh J + e^{H}\sqrt{1 + e^{-4H}\sinh^2 J}$$

である．

練習問題　A 原子数と B 原子数の比の関数として自由エネルギーを求めよ．

5.3　2次元における近似解法

5.2節では，どの式も式番号をつけるほど重要ではないとみなされていることにすでに気づいたかもしれない．これは，特に答えに興味があったからではなく，問題に対して考えうるいくつかのとらえ方を検討したかったからである．もしかすると，諸君はそこにあるいくつかの方法を改良して使うことができるかもしれない．あるいは，ひょっとすると全く異なる問題に対してこれらの方法が役立つと気づくかもしれない．この節では別の問題，つまり，2次元正方格子における秩序–無秩序転移について少しばかりかじってみるとしよう．簡単のために，$J = 0$ とする．

1つの方法は，漸化式を見つけることである．この目的のため，一番最後の列の全ての ε の値が固定されている場合の分配関数を求める．粒子数 N の列が M 列あると仮定して，$X_M(\varepsilon_1,\ \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_N)$ をその分配関数とする．1次元の場合と同様に，自由エネルギーは原子数に比例する．したがって，

$$e^{\beta\mu N} X_M(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N) = X_{M+1}(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N)$$

$$= \sum_{\theta_1,\ldots,\theta_N} \exp\{-H[\varepsilon_1\theta_1 + \varepsilon_2\theta_2 + \cdots + \varepsilon_N\theta_N]\}$$
$$\times \exp\{-H[\varepsilon_1\varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\} X_M(\theta_1, \ldots, \theta_N) \tag{5.1}$$

となる．5.2節の類似の方程式は 2×2 行列の対角化が必要であった．上の式では $2^N \times 2^N$ の行列の対角化が必要である．

M をエルミート行列として，行列方程式 $M\boldsymbol{A} = \lambda \boldsymbol{A}$ が与えられたとき，λ が最大あるいは最小となる解を求めるよく知られた方法は，$\boldsymbol{A} \cdot M\boldsymbol{A}/\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{A}$ の極値を求めることである．この方法を式 (5.1) に適用できるかもしれない．

$$X_N(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N) = \exp\left\{-\frac{1}{2}H[\varepsilon_1\varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\right\} Z(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N)$$

とすると，式 (5.1) は，

$$e^{\beta\mu N} Z(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N) = \sum_{\theta_1,\ldots,\theta_N} \exp\left\{-\frac{1}{2}H[\varepsilon_1\varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\right\}$$
$$\times \exp\left\{-\frac{1}{2}H[\theta_1\theta_2 + \cdots + \theta_{N-1}\theta_N]\right\}$$
$$\times \exp\{-H[\varepsilon_1\theta_1 + \cdots + \varepsilon_N\theta_N]\} Z(\theta_1, \ldots, \theta_N)$$

となる．この代入は，実対称行列，つまりエルミート行列の固有値方程式を得るために行った．この方程式を解くためには，

$$I = \sum_{\theta_i,\varepsilon_i} Z(\theta_1, \ldots, \theta_N) Z(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N) \exp\left\{-\frac{1}{2}H[\varepsilon_1\varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\right\}$$
$$\times \exp\left\{-\frac{1}{2}H[\theta_1\theta_2 + \cdots + \theta_{N-1}\theta_N]\right\} \exp\{-H[\varepsilon_1\theta_1 + \cdots + \varepsilon_N\theta_N]\},$$
$$D = \sum_{\varepsilon_i} |Z(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N)|^2$$

として，I/D の極値を求めなければならない．

もちろん，I/D の正確な極値を求めることはできそうにない．しかし，適切な関数 $Z(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N)$ をうまく選ぶのであれば，近似値を得ることができるであろう．より系統的には，ある関数の集合 $Z_\alpha(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N)$ を選び，I/D を α について最大化する．この場合，$e^{\beta\mu N}$ が I/D の可能な最大値に等しく

なる.

練習問題　できるだけ大きな I/D の値を求めよ．和をとるときに $\theta_N = \theta_1$, $\varepsilon_N = \varepsilon_1$ としてみよ．2次元格子が円柱を覆っているすると問題が簡単になるであろう.

いままでは，絶対零度で，A 原子と B 原子が結晶格子中で交互に配列するような相互作用を考えてきた．2次元あるいは3次元の場合，温度が十分低ければ結晶中で長距離秩序が起こる．つまり，もし結晶のある領域で各々の格子点をどの種類の原子が占めているか分かれば，相当遠くでも各々の格子点をどの種類の原子が占有しやすいかが分かる．1次元の場合は，1つの間違った原子がある格子点に配置されると，この欠陥の反対側の原子の配列はあべこべになってしまうことに注意しよう．2次元以上の場合，α サイトや β サイトなどということができる．ここで，α サイトとは A 原子がより占有しやすい格子点である．1次元ではこれができない[3]．2次元の場合に関して，ベーテ (Bethe) は秩序–無秩序現象の近似的な説明に，この α サイト，β サイトの考えを用いた[4].

ここでは，ベーテに従って格子上の数個の原子についてのみ考え，他の原子の効果を1つのパラメーターで記述することを試みる．図5.2の点線で囲

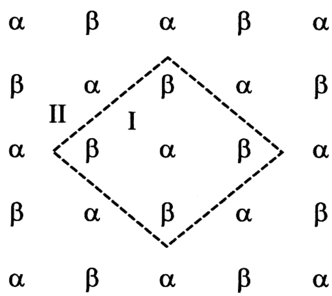


図 **5.2**　α と β サイトからなる2次元格子.

[3] ［訳注］すなわち，1次元イジングモデルでは，絶対零度でかつ $J = 0$ でのみしか長距離秩序が起こらない.

[4] ［原注］H. Bethe, "Statistical Theory of Superlattices", *Proc. Roy, Soc.* **150**, 552 (1935).

まれた（領域Iの）原子についてのみ詳しく調べる．

結晶全体の与えられた原子の配列に対する相対確率は $\exp(-H\sum_{結合}\varepsilon_i\varepsilon_j)$ である（ここでは A 原子と B 原子の数は等しいと仮定する）．領域Iの5つの原子だけを考えるとすると，その中の外側にある4個の β サイトは領域IIの影響を受けるとしなければならない．この効果を，与えられた5つの原子の配置に対する相対確率を $\varepsilon^n\exp(-H\sum_{結合}\varepsilon_i\varepsilon_j)$ とすることで近似的に取り入れる．ここで，n は領域Iの β サイトのうち正しくない種類の原子（A 原子）に占有されているものの数である．和は領域I内の4つの結合についてのみ行う．ε は，

$$\varepsilon=\frac{(\text{領域Iの}\beta\text{サイトが }A\text{ 原子に占有される先験的確率})}{(\text{領域Iの}\beta\text{サイトが }B\text{ 原子に占有される先験的確率})}$$

と考えることができる．ここで「先験的確率」とは相互作用の熱力学的な効果を考える以前に仮定される確率である．つまり，仮に領域I内の原子間に相互作用がないとしても，領域Iの外郭の4つの原子と領域IIとの相互作用によって，β サイトは B 原子に占有される傾向があるということだ．また，n は領域Iで正しくない種類の原子に占有されているサイトの総数ではないことにも注意しよう．もしも，中心の α サイトが B 原子に占有されても，相対確率に ε を掛けたりはしない．なぜなら，領域IIと，この原子の間に直接，相互作用がないからである．さらに，領域Iの原子は領域IIの原子を経由して相互作用することもできるので，ε は領域IIの効果の近似的な記述にすぎないことにも注意しよう．

与えられた ε に対して，領域Iの α サイトが B 原子に占有される相対確率 w を計算できる．また，領域Iの β サイトの1つに対し，これが A 原子に占有される相対確率 w' も計算できる．任意のサイトに対し，これが正しくない原子に占有される確率は等しいので，$w=w'$ でなくてはならない．方程式 $w=w'$ により，ε を決定することができる．

ベーテの方法による結果のいくつかを以下に導く．

$$w=\sum_{n=0}^{4}\Big(\text{領域Iの }\alpha\text{ サイトが }B\text{ 原子に占有され，}\\ \qquad n\text{ 個の }\beta\text{ サイトが }A\text{ 原子に占有される相対確率}\Big)$$

となり，n 個の β サイトが A 原子に占有される方法は，

$$\binom{4}{n} = \frac{4!}{n!(4-n)!}$$

通りある．

$$\sum_{\text{結合}} \varepsilon_i \varepsilon_j = 4 - 2n$$

となるのは容易に分かるので，

$$\begin{aligned} w = \sum_{n=0}^{4} \binom{4}{n} \varepsilon^n e^{-H(4-2n)} &= e^{-4H} \sum_{n=0}^{4} \binom{4}{n} (\varepsilon e^{2H})^n = e^{-4H}(1+\varepsilon e^{2H})^4 \\ &= (e^{-H} + \varepsilon e^{H})^4 \end{aligned} \tag{5.2}$$

となる．w は相対確率であって真の確率ではない．α サイトが B 原子に占有される真の確率は，w に適切な規格化因子を掛けたものである．

r を α サイトが A 原子に占有される相対確率とする．r の式は w の式を $H \leftrightarrow -H$ として，

$$r = (e^{H} + \varepsilon e^{-H})^4 \tag{5.3}$$

となる．すなわち，規格化因子は $1/(w+r)$ であり，α サイトが B 原子に占有される真の確率は，

$$\frac{(e^{-H}+\varepsilon e^{H})^4}{(e^{-H}+\varepsilon e^{H})^4 + (e^{H}+\varepsilon e^{-H})^4}$$

となる．同様に，w' は，

$$w' \propto \frac{1}{4}(A\text{ 原子に占有されている，領域 I の }\beta\text{ サイト数})$$

$$\begin{aligned} w' &= \frac{1}{4}\sum_{n=0}^{4} n\Big[\big(n\text{ 個の }\beta\text{ サイトが }A\text{ 原子に占有され，}\alpha\text{ サイトに }B\text{ 原子} \\ &\qquad \text{がいる相対確率}\big) + \big(n\text{ 個の }\beta\text{ サイトが }A\text{ 原子に占有され，} \\ &\qquad \alpha\text{ サイトに }A\text{ 原子がいる相対確率}\big)\Big] \\ &= \frac{1}{4}\sum_{n=0}^{4} n \binom{4}{n} \varepsilon^n \left[e^{-H(4-2n)} + e^{H(4-2n)}\right] \\ &= \sum_{n=1}^{4} \binom{3}{n-1} \varepsilon^n \left[e^{-H(4-2n)} + e^{H(4-2n)}\right] \end{aligned}$$

$$=\varepsilon e^H(e^{-H}+\varepsilon e^H)^3+\varepsilon e^{-H}(e^H+\varepsilon e^{-H})^3 \tag{5.4}$$

となる．式 (5.2), (5.4) の，w と w' が等しいとすると，

$$(e^{-H}+\varepsilon e^H)^4=\varepsilon e^H(e^{-H}+\varepsilon e^H)^3+\varepsilon e^{-H}(e^H+\varepsilon e^{-H})^3$$

つまり，

$$(e^{-H}+\varepsilon e^H)^3(e^{-H}+\varepsilon e^H-\varepsilon e^H)=\varepsilon e^{-H}(e^H+\varepsilon e^{-H})^3$$

となり，これを整理すると，

$$\varepsilon^{1/3}=\frac{e^{-H}+\varepsilon e^H}{e^H+\varepsilon e^{-H}} \tag{5.5}$$

を得る．ε が式 (5.5) を満たすなら，$1/\varepsilon$ についても同じことがいえることに注意しよう．この事実は，この式の数学的な導出過程のどこにも，β サイトでなく α サイトが A 原子の存在確率が高いサイトであるという指定をしていないことによる．

e^{2H} を ε で表すと，2 つの解，すなわち，

$$e^{2H}=\frac{\varepsilon^{2/3}-\varepsilon^{-2/3}}{\varepsilon^{1/3}-\varepsilon^{-1/3}}=\varepsilon^{1/3}+\varepsilon^{-1/3} \tag{5.6}$$

と $\varepsilon=1$ で H の値が任意という解とが得られる（この後者の解は式 (5.5) から最も容易に分かる）．

$\varepsilon^{1/3}+\varepsilon^{-1/3}$ の最小値は 2 なので，H が小さいと（高温の場合）$\varepsilon=1$ をとらねばならない．ε の定義から，$\varepsilon=1$ は完全な無秩序状態に対応している．この完全な無秩序状態になる温度で特定の熱力学量，あるいはその微分に不連続があると予想される．

上の秩序–無秩序転移のモデルによる熱力学量の計算例として，内部エネルギーを求めてみよう．結合が A–B 結合である確率を p と仮定すると，1 つの結合につき，確率 p でエネルギーが $-H/\beta$ となり，確率 $1-p$ で $+H/\beta$ となる．内部エネルギーの期待値は，

$$E=(\text{結合の数})\left[p\left(\frac{-H}{\beta}\right)+(1-p)\left(\frac{+H}{\beta}\right)\right]=\frac{2NH}{\beta}(1-2p) \tag{5.7}$$

となる．ここで N は原子の数である．

$$\frac{1}{w+r}[\varepsilon e^{H}(e^{-H}+\varepsilon e^{H})^3]$$

は領域 I の特定の 1 つの β サイトが A 原子に占有され，α サイトが B 原子に占有される確率である．規格化因子 $1/(w+r)$ を除いて，これは w' の中の項の 1 つである．

$$\frac{r}{w+r}-\frac{1}{w+r}[\varepsilon e^{-H}(e^{H}+\varepsilon e^{-H})^3]$$

は領域 I の特定の 1 つの β サイトが B 原子に占有され，α サイトに A 原子がいる確率である．よって，サイト α–β 間の特定の結合が A–B 結合である確率は，

$$p=\frac{\varepsilon e^{H}(e^{-H}+\varepsilon e^{H})^3}{w+r}+\left(\frac{r}{w+r}-\frac{\varepsilon e^{-H}(e^{H}+\varepsilon e^{-H})^3}{w+r}\right) \tag{5.8}$$

となる．H/β は温度によらない定数である．式 (5.7) と (5.8) を用いて，$C_v=\partial E/\partial T$ を得ることができる．この式からエントロピーが

$$S(T)=S(T)-S(0)=\int_0^T C_v\frac{dT'}{T'} \tag{5.9}$$

と得られる．$T=\infty$ では定義より，エントロピーを厳密に計算できる．P_n を状態 n の確率であるとすると，$S=-k\sum_n P_n\log P_n$ であったことを思い出してほしい．いまの場合，N 個の原子があるので，2^N 個の状態があり，温度が無限大のとき，それらは等確率である．したがって，

$$S=-k(2^N)\left(\frac{1}{2^N}\log\frac{1}{2^N}\right)=Nk\log 2 \tag{5.10}$$

となる．式 (5.9) を用いた，ここでの近似計算では，$S=Nk(0.693)$ の代わりに $S=Nk(0.697)$ になる．

5.4 オンサーガー (Onsager) の問題 (2次元イジングモデルの厳密解)[5]

N 原子からなる2次元正方格子を考えよう．各々の原子は $+1$ か -1 で指定される．つまり，i 番目の原子は $+1$ か -1 の値をとる数 ε_i を持っている．最近接原子間の相互作用のエネルギーは kT を単位として $+H\varepsilon_i\varepsilon_j$ である．この系の状態は各原子の ε_i を与えることにより指定できる．問題はこの系の自由エネルギーを計算することである．

分配関数は，

$$Q = \sum_{\text{全ての状態}} e^{-\beta E_K},$$

$$Q = \sum_{\text{全ての状態}} e^{-\sum^* H\varepsilon_i\varepsilon_j} = \sum_{\text{全ての状態}} \prod{}^* e^{-H\varepsilon_i\varepsilon_j}$$

であり，$\sum^*$ および $\prod^*$ は隣接する格子点の対 i, j に対する和と積を表す．H の符号を変えても Q は同じであることは容易に分かる．便宜上，

$$Q = \sum_{\text{全ての状態}} \prod{}^* e^{H\varepsilon_i\varepsilon_j} \tag{5.11}$$

と書いて H を正値であるとする．

$\varepsilon_i\varepsilon_j = \pm 1$ であるから，

$$\frac{e^H + e^{-H}}{2} + \varepsilon_i\varepsilon_j \frac{e^H - e^{-H}}{2} = e^{+\varepsilon_i\varepsilon_j H}$$

は明らかに正しい．よって，

$$\begin{aligned} e^{H\varepsilon_i\varepsilon_j} &= \cosh H + \varepsilon_i\varepsilon_j \sinh H \\ &= \cosh H\,(1 + \varepsilon_i\varepsilon_j T) \end{aligned} \tag{5.12}$$

である．ここで，$T = \tanh H$（この節では T は温度ではないことに注意せよ）．式 (5.11) と (5.12) から

$$Q = \sum \prod{}^* [\cosh H\,(1 + \varepsilon_i\varepsilon_j T)] \tag{5.13}$$

---

[5] ［訳注］2次元正方格子上のイジングモデルの厳密な分配関数はオンサーガーが最初に導いた．L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).

となる．N 個の原子がある正方格子では，$2N$ 個の結合があることを思い出すと，

$$Q = \cosh^{2N} H \sum_{\text{全ての状態}} \prod{}^{*} (1 + \varepsilon_i \varepsilon_j T) \equiv 2^N Q' \cosh^{2N} H \tag{5.14}$$

を得る．ここで修正された分配関数

$$Q' = \frac{1}{2^N} \sum_{\text{全ての状態}} \prod{}^{*} (1 + \varepsilon_i \varepsilon_j T) \tag{5.15}$$

を求めなければならない．積を展開するにあたって，l 個の異なる結合の全ての可能な組についての和を表す記号 $\sum_l{}^*$ を用いると，

$$2^N Q' = \sum_{\varepsilon_1 = \pm 1} \cdots \sum_{\varepsilon_N = \pm 1} \left\{ 1 + T \sum_1{}^{*} \varepsilon_i \varepsilon_j + T^2 \sum_2{}^{*} (\varepsilon_i \varepsilon_j)(\varepsilon_{i'} \varepsilon_{j'}) + \cdots \right\} \tag{5.16}$$

となる．

各々の項で，対になっている ε は最近接のものであり，1 つの積の中に同じ対が 2 度現れることはないことに注意しよう．各々の $\varepsilon_i \varepsilon_j$ に対応して i 番目と j 番目（i と j は最近接）の原子間に結合があるとする．各々の項，つまり $2l$ 個の ε の積に対して，グラフあるいは l 個の結合を対応させる．どの項においても，対 $\varepsilon_i \varepsilon_j$ が 2 度現れることはないので，どのグラフに対しても同じ結合が 2 度現れることはない．例えば，図 5.3 は項

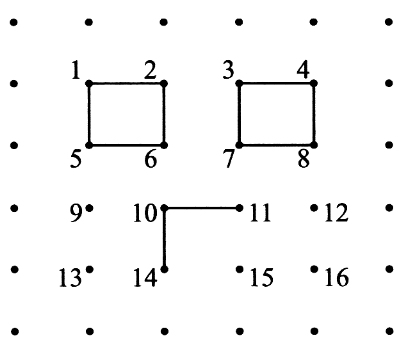


図 5.3　グラフ，すなわち l 個の結合の集合．

$$(\varepsilon_1\varepsilon_2)(\varepsilon_3\varepsilon_4)(\varepsilon_5\varepsilon_6)(\varepsilon_1\varepsilon_5)(\varepsilon_2\varepsilon_6)(\varepsilon_3\varepsilon_7)(\varepsilon_4\varepsilon_8)(\varepsilon_7\varepsilon_8)(\varepsilon_{10}\varepsilon_{11})(\varepsilon_{10}\varepsilon_{14})$$

に対応するグラフを示している．また，

$$\sum_{\varepsilon=\pm 1} \varepsilon = 0, \qquad \sum_{\varepsilon=\pm 1} \varepsilon^2 = 2 \tag{5.17}$$

である．

式 (5.16), (5.17) から，どの ε_i も偶数回現れる項のみが Q' に寄与するのは明らかである．これは，重要な（つまり Q' に寄与する）グラフは，各々の原子あるいは格子点から偶数個 (0, 2, 4) の結合が出ているもののみであるということと等価である．いいかえれば，重要なグラフは辺を共有することのない閉じた多角形の重ね合わせでなければならない．そのようなグラフを「閉じたグラフ」と呼ぶことにする．

図 5.4 に閉じたグラフの例を示した．図 5.3 のグラフは閉じておらず，Q' に寄与しないことに注意しよう．図 5.5 も閉じていないグラフの例で，やはり Q' に対する寄与はゼロである．式 (5.16) の各々の項は閉じたグラフに対応しており，各々の ε_i は偶数ベキ乗 (0, 2, 4) で現れる．それゆえ，L を結合の数とすると単に T^L に等しい．全ての ε_i について和をとると因子 2^N が現れ，これは，式 (5.16) の左辺と打ち消し合う．よって各々の長さ L の閉じたグラフは T^L だけ Q' に寄与する．ゆえに，

$$Q' = \sum_L g(L) T^L \tag{5.18}$$

となる．$g(L)$ は格子の上に描くことのできる長さ L の閉じたグラフの数である．L が偶数でなければ $g(L) = 0$ であるので，予想どおり，T の符号は（ゆえに H の符号も）Q' に関係しないことに注意しよう．

転移点を見つける方法

話がしばらく逸れるが，ここではオンサーガー問題の転移点を求める方法（クラマース (Kramers) とワニエ (Wannier) による）を紹介したい．この方法は分配関数を解析的に求めることができるほどには強力ではない．

格子上の閉じたグラフを考える．格子のマス目の中心がグラフの内にあるか外にあるかで $\mu_i = 1$（内側）または $\mu_i = -1$（外側）とする（図 5.6）．

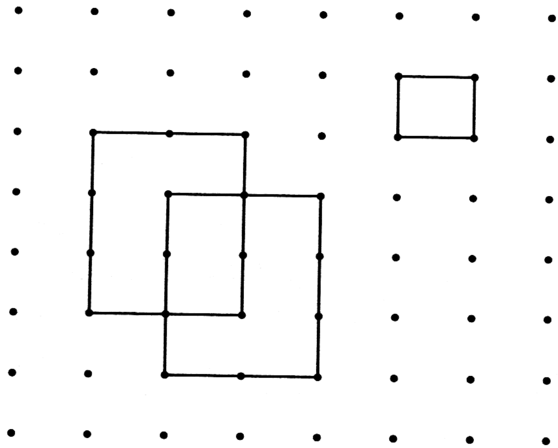


図 5.4 閉じたグラフの例.

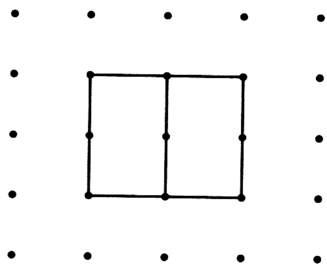


図 5.5 「閉じていない」グラフの例.

μ の値が異なる，中心点の間の結合 (- - -) を考える．これらの結合はそれぞれ閉じたグラフの結合に対応している（ - - - 結合は各々—結合を横断しているからである）．

ここで，もう1つ別の格子を考える．この格子はいま考えている格子のマス目の中心に μ_i で指定される「原子」を置くことにより得られる[6]．この新しい格子に対して，温度 T' における分配関数 Q を考え，相互作用エネルギーを kT' を単位として h とする．すると，

6 ［訳注］このようにして作られる格子は双対格子 (dual lattice) あるいは裏格子と呼ばれる．

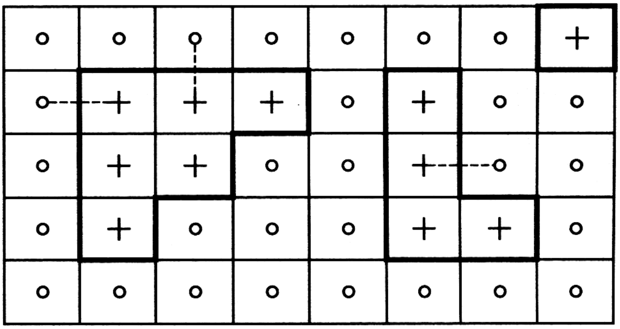


図 5.6 格子のマス目の中心に，それがグラフの内側にあるとき + 印，外側にあるとき丸印をつけた図.

$$Q(h) = \sum_{\text{全ての状態}} \prod^{*} e^{h\mu_i\mu_j}$$

となる．もし，$\mu_i = +\mu_j$ であれば，$\mu_i\mu_j = +1$ で e^{+h}, $\mu_i = -\mu_j$ であれば e^{-h} だけ Q へ寄与する．

もし，ある状態に L 個の異種原子間の結合と，$2N - L$ 個の同種原子間の結合があるとする．すると，これの $Q(h)$ への寄与は，

$$e^{-Lh}e^{(2N-L)h}$$

となり，したがって

$$Q(h) = e^{2Nh} \sum_{L} m(L)e^{-2Lh}$$

となる．ここで，$m(L)$ は異種原子対の格子上で可能な配置の仕方の数である．

しかし，(--- 結合と—結合に関して）上で議論したように $m(L) = g(L)$ である．ここで，$g(L)$ は式 (5.18) で定義されている．

よって，

$$Q(h) = e^{2Nh} \sum_{L} g(L)e^{-2Lh},$$
$$Q(H) = 2^N \cosh^{2N} H \sum_{L} g(L)T^L$$

となる．ここで，h を $e^{-2h} = T = \tanh H$ と定義すると，

$$Q(h) = \tanh^{-N} H \sum_{l} g(l) T^l$$

となり，以下のような恒等式

$$Q(H) = 2^N \cosh^{2N} H \tanh^N H \, Q(h)$$

を得る[7]．

H が大きければ h は小さい．$Q(H)$ が特異点を持てば，$Q(h)$ もやはり特異点を持つ．つまり，ある H_{cr} で転移が存在すれば，やはりある h_{cr} で転移が存在する．もしも転移，つまりキュリー点が 1 つしかないのであれば，$H_{\mathrm{cr}} = h_{\mathrm{cr}}$ となり[8]，$H_{\mathrm{cr}} = -\frac{1}{2}\log(\tanh H_{\mathrm{cr}})$ が得られる．これは解くことができて，

$$H_{\mathrm{cr}} = \frac{1}{2}\log(1+\sqrt{2})$$

となる．

もしかすると，読者は，ある x での $Q(x)$ が与えられたとき，式

$$Q(x) = 2^N \cosh^{2N} x \, \tanh^N x \, Q\left[-\frac{1}{2}\log\tanh x\right] \tag{5.19}$$

を用いて他の x での多くの $Q(x)$ を求めることができるのではないかと期待するかもしれない．式 (5.19) の左辺に x を代入するだけで

$$x' = -\frac{1}{2}\log\tanh x$$

での Q の値が得られる．そして，さらに

$$x'' = -\frac{1}{2}\log\tanh x'$$

での Q の値も得る．残念ながら $x'' = x$ であるので，この方法は役に立たない．

---

7 ［訳注］スピン系の統計力学において，この 2 次元正方格子イジングモデルの分配関数における温度変換 $e^{-2h} = \tanh H$ に対する不変性（対称性）は双対性 (duality) と呼ばれている．

8 ［訳注］この転移の起こる温度を臨界温度 (critical temperature) あるいは転移温度という．今の場合は，最近接相互作用を a とすると $H = \beta a$ であるから（155 ページ），$T_{\mathrm{cr}} = a/kH_{\mathrm{cr}} = 2a/k\log(1+\sqrt{2})$ となる．

オンサーガー問題（続き）

$h(l)$ を，ある原子（原点）から出発して同じ結合を 2 度以上使わずに，格子上を l ステップ（l 個の結合）で原点に戻る方法の数とする．ただし，同一の多角形をたどる径路（すなわち道順）が 2 つ以上あってもそれらを区別して数えることはしない．

計算をするにあたって，格子上の長さ l の全ての異なる多角形について和をとる必要がある．$h(l)$ の多角形は，例えば図 5.7 の原子 A のそれは，他の原子に対する $h(l)$ の多角形，例えば図 5.7 の原子 B のそれと重複して勘定されてしまう．それぞれの多角形は l 回重複して現れる．したがって，原子あたりの多角形の数は $h(l)/l$ となる．

$$q = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{h(l)}{l} T^l \tag{5.20}$$

とおく．

$$Q' = \sum_L g(L) T^L = \sum_{\text{閉じたグラフ}} T^L$$

であるが，この Q' の値を求めるための式が必要である．まず，Q' の近似式を

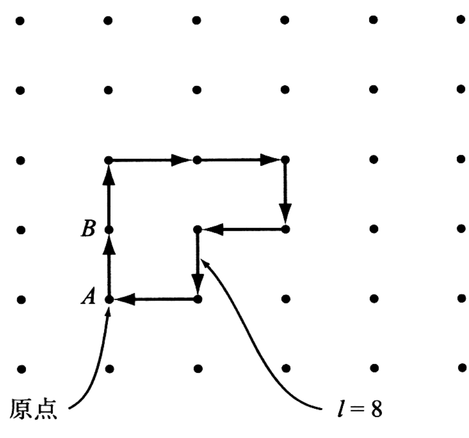


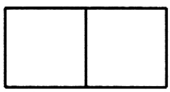
図 5.7　同じ結合を 2 度使うことなく格子の上を移動して始点まで戻ることにより描かれる多角形．

求め，さらに数学的な技巧を用いてこれを修正し，正しい Q' を導出しよう．

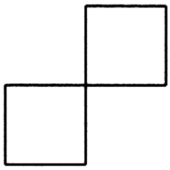
閉じたグラフに対応する項は，多角形グラフに対応する項の積でできていると考えることができる．多角形なしの場合の Q' への寄与は単に1である．1つの多角形からなるグラフの Q' への寄与は Nq である．というのは，長さ l の多角形1つからなるグラフの数は $Nh(l)/l$ であるからである．長さが l と l' であるような1対の多角形の Q' への寄与は $(Nh(l)/l)(Nh(l')/l')T^{l+l'}$ である．だから，任意の長さの2つの多角形については，およそ

$$\frac{1}{2}\sum_{l,l'}\left(\frac{Nh(l)}{l}\right)\left(\frac{Nh(l')}{l'}\right)T^{l+l'}$$

となる．ここで因子1/2は多角形の対を2回数えていることによる．よって，多角形の対の Q' への寄与はおよそ $\frac{1}{2}N^2q^2$ である．ここで,「およそ」という意味は，例えば



のような2つの四角形の場合，1つの結合が2度現れているので「閉じていない」のであるが，このようなグラフも勘定に入っているからである．さらにいうと，



は2つの四角形であるが，長さが8の1つの多角形でもある．だから，これも2度数えている．もしこのような誤差を無視するとすると，

$$Q' \approx 1 + Nq + \frac{1}{2}(Nq)^2 + \frac{1}{3!}(Nq)^3 + \cdots = e^{Nq} \tag{5.21}$$

となる．

次のステップはいうまでもなく，q を修正して Q' が正確に求められるようにすることである．$h(l)$ を修正して q を正すことができる．ここで，いくつ

か修正項を書き下してみる．

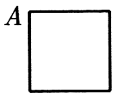


図 5.8 (a)

図 5.8 (a) に示した多角形が Q' の 1 次の項に存在しているので，

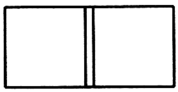
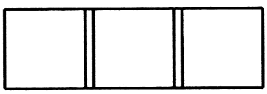


図 5.8 (b)

2 次の項（つまり，2 つの多角形の積）では図 5.8 (b) のグラフは禁止される．図 5.8 (b) のグラフを相殺するため，$h(8)$ に図 5.8 (b) のグラフを負符号を持っているとして挿入する．だがそうすると，Q' には



のようなグラフが 2 次と 3 次の項で現れると思われる．2 次では図 5.8 (c) にあるような 2 つの項がある．そしてそれらは負符号を持っている．

と

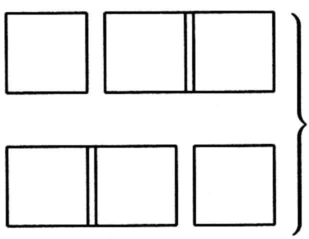


図 5.8 (c)

つまり，図 5.8 (a) と (b) に対応する項の積としての図 5.8 (c) は 2 通りの描き方がある．3 次では，2 つある 2 次の項の 1 つは，正符号を持った (a) 型項の 3 つの積により相殺される．残りの (c) 型の 2 次の項を打ち消すために $h(12)$ に正符号を持つ (c) 型項を挿入せねばならない．

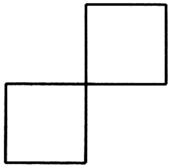


図 5.8 (d)

式 (5.21) で図 5.8 (d) の多角形を 2 度数えている．だから，どの項を修正版の $h(l)$ に含めるのか，その符号をどう選ぶのかという規則を決めるときに，(d) 型項を勘定に入れない，なにがしかの理由が必要である．

ここでいまの状況について少し考えてみよう．$h(l)$ を計算するときに，特定の多角形に制限を加えなければならないという点で問題が予想される．つまり，$h(l)$ を修正するには，必ずしも正符号の寄与をしない多角形を追加する必要があり，さらにいくつかの多角形は勘定してはならないことも分かった．これに対する自然な方法は，それぞれの多角形に適切な重みを与えることにして，和をとる際に特定の多角形を無視しないことである．もともと，同じ原子から出発して同一の多角形をたどる 2 つ以上の異なる径路（道順）があっても，それらを区別して数えていなかったということを思い出してほしい．いまからは，全ての異なる径路を数えることにするが，その代わり，それぞれの径路に重みをつけて，修正された "q" が式 (5.21) を用いたときに正確な Q' となるようにする．

トポロジーに関する定理

左回転に対して重み $\alpha = e^{i\pi/4}$ を，右回転に対して重み $\alpha^{-1} = e^{-i\pi/4}$ を与えることにして，左右の回転を繰り返しながら，閉じた径路を（もとに戻るまで）たどっていく．これを格子上の全ての閉じた径路に対してくまなく行う．トポロジーに基づくカッツ (Kac) とウォード (Ward) の議論によれば，各々のグラフについて，これをたどる全ての異なる径路を考慮すると，閉じたグラフ（つまり，いま数えたいと考えているグラフ）は勘定に入り，数えてはならない（図 5.5 のような）グラフは，径路の重みの和が相殺される．ここでは，いくつかの簡単な例について，この定理が成り立つことを示す．この定理の完全な証明はシャーマン (Sherman)[9] によって得られたが，かなり

[9] ［原注］S. Sherman, *J. Math. Phys.* **1**, 202 (1960); **4**, 1213 (1963).

複雑である.

図 5.8(a) の簡単な閉じた多角形を考えてみよう.

A から出発して時計回りに A に戻ると 4 回の右回転がなされ，重み

$$\alpha^{-4} = (e^{-i\pi/4})^4 = -1$$

を与えることがわかる．反時計回りに進むと，重みは

$$(\alpha)^4 = (e^{i\pi/4})^4 = -1$$

となる．よって，全体での重みは -2 となり，簡単な多角形は確かに勘定に入ることになる．正しい重み 1 を与えるようにするため，以降，全ての場合に $-1/2$ を掛けることにする.

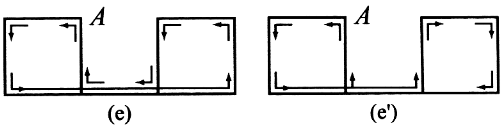


図 5.8

次に図 5.8 (e) と (e′) の多角形について考える．図 5.8 (e) では（A から出発して）6 回の左回転と 2 回の右回転で，全体として $\alpha^6(\alpha^{-2}) = (\alpha^4) = -1$ の重みで径路をたどっている．図 5.8 (e′) では 4 回の左回転と 4 回の右回転で，全体として $\alpha^4\alpha^{-4} = 1$ の重みで径路をたどっている．すると，2 種類の時計回りの径路に対する重みは $-1 + 1 = 0$ となる．明らかに，2 つの反時計回りの径路についても重みはゼロである.

同様にして，読者は図 5.8 (b), (c), (d)，そして全ての簡単な多角形が正しい寄与を与えることを示せるはずである（全てについて $-1/2$ を忘れないで掛けること）.

分配関数の計算法

修正された q を単に q と書くことにすると，

$$q = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\{\text{修正された } h(l)\}}{l} T^l$$

および

$$Q' = e^{Nq}$$

である．また，

$$-2T\frac{dq}{dT} = -2\sum_{l=1}^{\infty}\{\text{ 修正された } h(l)\}T^l$$

は原点を出発し戻ってくる全ての複素数の「振幅」つまり重みを持った径路についての和である．この振幅は通過した格子点での振幅の積であり

そのまま前進するのであれば T,
反時計回りに回転するなら $\alpha = e^{i\pi/4}$ として $T\alpha$,
時計回りに回転するなら $\alpha^{-1} = e^{-i\pi/4}$ として $T\alpha^{-1}$,
180° 回転するならゼロとする．

通過した格子点の振幅に対するこの規則では，最初のステップについて何もいっていない．この振幅は最後のステップに依存している．以下では，振幅を原点から出発して，下から原点に戻ってくる，つまり上方への移動で原点に戻るとして計算をする．よって，

最初上に進むなら T,
最初左に進むなら $T\alpha$,
最初右に進むなら $T\alpha^{-1}$,
最初下に進むならゼロとする．

ここではもっと一般的に，最初のステップについては上の規則を用い，原点から出発して任意の格子点 (x, y) に到達する場合を扱う．振幅を 4 つの成分を与えることで記述する．すなわち，$U(x, y)$ は上方への移動で，$D(x, y)$ は下方への移動で，$R(x, y)$ は右側**から**，$L(x, y)$ は左側**から**それぞれ (x, y) に到達するときの振幅とする．これらの成分に分けるのは，以前にも述べたように次のステップの振幅は到達時の方向に依存しており，その情報を残しておくためである．

大ざっぱにいうと，(x, y) に，ぴったり n ステップで様々な方向から到達する

径路に対する振幅を計算し，その後，n について和をとるのである．$U_n(x,y)$ はちょうど n ステップの最後のステップで上方への移動で (x,y) に到達する振幅である．D_n, R_n, L_n についても同様である．そしてゼロステップにおいては，上向きに原点に到達するとする．すなわち，$U_0(x,y) = \delta_{x,0}\delta_{y,0}$, $D_0 = R_0 = L_0 = 0$ とする．

つまり，ゼロステップで到達するときの振幅は，上向きに原点に到達するのであれば 1 であり，他の点や方向ならゼロとなる．このゼロステップの振幅も考えることで，任意の回数のステップの振幅を漸化式で求めることができる．$n+1$ ステップで上向きに (x,y) に到達するときの振幅は n ステップで $(x,y-1)$ に到達するときの振幅を用いて，

$$U_{n+1}(x,y) = TU_n(x,y-1) + T\alpha L_n(x,y-1) + T\alpha^{-1}R_n(x,y-1)$$

と書くことができる．$(x,y-1)$ に上向きに到達したのなら，付加的な振幅因子は T であり，左から $(x,y-1)$ に到達したのなら，反時計回りに回転する必要があるので振幅因子は $T\alpha$ などである．方向反転する径路は禁止されているので，下向きに $(x,y-1)$ に到達したのであれば，次に上向きに進んで (x,y) に行くことはできない．$R_n(x,y)$, $L_n(x,y)$, $D_n(x,y)$ に対する同様な式も容易に得られる．

ゼロステップの振幅に対する仮定から最初のステップに対して正しい振幅が得られるのが分かる（例えば，上向きから始めた場合の T など）．n について和をとるとき，$n=0$ の項は最終的には除去しなければならない．なぜなら，ここでは，原点から始まって終わるにせよ，大きさゼロの図形は多角形とはみなさないからである．

n についての和を簡単にするために，$U_n(x,y)$ に対する変換

$$U_n(\xi,\eta) = \sum_{x=-\infty}^{\infty}\sum_{y=-\infty}^{\infty} U_n(x,y)e^{-i\xi x}e^{-i\eta y} \tag{5.22}$$

を定義する．すると，

$$U_n(x,y) = \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\xi x}e^{i\eta y}U_n(\xi,\eta)\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}$$

となる．例えば，$U_n(x,y-1)$ はこの変換によって，$e^{-i\eta}U_n(\xi,\eta)$ となる．

$U_0(x,y)$ は 1 となる．よって，

$$\begin{aligned}U_{n+1}(\xi,\eta) =& Te^{-i\eta}U_n(\xi,\eta)+0\cdot e^{-i\eta}D_n(\xi,\eta)+T\alpha e^{-i\eta}L_n(\xi,\eta)\\ &+T\alpha^{-1}e^{-i\eta}R_n(\xi,\eta)\end{aligned} \tag{5.23}$$

となる．$R_{n+1}(\xi,\eta)$, $L_{n+1}(\xi,\eta)$, $D_{n+1}(\xi,\eta)$ についても同様である．

$\boldsymbol{\psi}_n$ を (U_n, D_n, L_n, R_n) を成分とする 4 成分表示（列ベクトル）とすると，

$$\boldsymbol{\psi}_{n+1}(\xi,\eta) = TM(\xi,\eta)\boldsymbol{\psi}_n(\xi,\eta) \tag{5.24}$$

のような行列方程式に書くことができる．ここで，$M(\xi,\eta)$ は行列

$$M(\xi,\eta)=\begin{pmatrix} e^{-i\eta} & 0 & \alpha e^{-i\eta} & \alpha^{-1}e^{-i\eta}\\ 0 & e^{i\eta} & \alpha^{-1}e^{i\eta} & \alpha e^{i\eta}\\ \alpha^{-1}e^{-i\xi} & \alpha e^{-i\xi} & e^{-i\xi} & 0\\ \alpha e^{i\xi} & \alpha^{-1}e^{i\xi} & 0 & e^{i\xi}\end{pmatrix} \tag{5.25}$$

である．これから，

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{\psi}_0(\xi,\eta) = (1,0,0,0),\\ &\boldsymbol{\psi}_1(\xi,\eta) = TM\boldsymbol{\psi}_0,\\ &\boldsymbol{\psi}_2 = TM\boldsymbol{\psi}_1 = (TM)^2\boldsymbol{\psi}_0,\\ &\vdots\\ &\boldsymbol{\psi}_n = (TM)^n\boldsymbol{\psi}_0\end{aligned}$$

となり，任意のステップ数で到達する振幅の変換結果は，

$$\boldsymbol{\psi} = \sum_{n=0}^{\infty}(TM)^n\boldsymbol{\psi}_0 = \frac{1}{1-TM}\boldsymbol{\psi}_0$$

となる．上向きで原点に到達するときの振幅は，

$$\begin{aligned}\sum_{n=1}^{\infty}U_n(0,0) &= -1+\sum_{n=0}^{\infty}U_n(0,0)\\ &= -1+\boldsymbol{\psi}_0\cdot\int_0^{2\pi}\!\!\int_0^{2\pi} e^{i\xi 0}e^{i\eta 0}\frac{1}{1-TM}\boldsymbol{\psi}_0\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}\end{aligned}$$

$$=\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\left(\boldsymbol{\psi}_0\cdot\frac{1}{1-TM}\boldsymbol{\psi}_0-1\right)\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}$$

となる．

どの方向へ出発しても，原点に到達する可能性はあるので，ψ_0 の4つの値，つまり，$\boldsymbol{\psi}_0=(1,0,0,0)$, $\boldsymbol{\psi}_0=(0,1,0,0)$, $\boldsymbol{\psi}_0=(0,0,1,0)$, $\boldsymbol{\psi}_0=(0,0,0,1)$ についての和をとらねばならない．つまり，トレースを計算すればよい．よって，

$$-2T\frac{dq}{dT}=\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{Tr}\left[\frac{1}{1-TM}-1\right]\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}, \tag{5.26}$$

$$\begin{aligned}
q&=\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}\mathrm{Tr}\left[\int_0^T\left(-\frac{1}{2t(1-tM)}+\frac{1}{2t}\right)dt\right]\\
&=\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}\mathrm{Tr}\left[\int_0^T\frac{-M}{2(1-tM)}\,dt\right]\\
&=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}\mathrm{Tr}\left[\log(1-TM)\right]\\
&=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}\log\det(1-TM)
\end{aligned} \tag{5.27}$$

となる．ここで，定理

$$\mathrm{Tr}\log A=\log\det A$$

を用いた．この式を証明するには，

$$\begin{aligned}
\det e^B&=\lim_{N\to\infty}(\det e^{B/N})^N=\lim_{N\to\infty}\left[\det\left(1+\frac{B}{N}\right)\right]^N\\
&=\lim_{N\to\infty}\left(1+\frac{1}{N}\mathrm{Tr}\,B\right)^N=e^{\mathrm{Tr}\,B}
\end{aligned}$$

に注意する．これから，$\log\det e^B=\mathrm{Tr}\,B$ となり，$B=\log A$ とすると，$\mathrm{Tr}\,\log A=\log\det A$ が得られる．

M は式 (5.25) で与えられ，

$$\det[1-TM]=(T^2+1)^2-2T(1-T^2)(\cos\xi+\cos\eta) \tag{5.28}$$

を得る．これまでの結果を整理すると，

$$\beta F/N=-\log Q/N,$$

$$
\begin{aligned}
Q =& 2^N (\cosh^{2N} H) Q', \\
Q' =& e^{Nq}, \\
q =& \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi\, d\eta}{(2\pi)^2} \log \det(1 - TM), \\
\det(1 - TM) =& (T^2 + 1)^2 - 2T(1 - T^2)(\cos\xi + \cos\eta), \\
T =& \tanh H
\end{aligned}
$$

であり，これら全てを 1 つにまとめると，

$$
\frac{\beta F}{N} = -\log 2 - \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi\, d\eta}{(2\pi)^2} \log[\cosh^2 2H - \sinh 2H\,(\cos\xi + \cos\eta)] \tag{5.29}
$$

となる[10].

5.5 いろいろなコメント

いままで，場合によって格子を有限（N 点）と仮定したり，無限（例えば，境界を無視したとき）と仮定したりした．N は非常に大きいと仮定しているので，この一貫性の欠如は大きな問題にはならないと思える．しかし，上での議論を首尾一貫したものに修正しよう．

格子のトポロジーをトーラスであると仮定する．つまり，ある方向に L 点だけ進むと（あるいはこれと直交する方向に L' 点だけ進むと）出発点に戻るとする．以前，上向きに原点に戻ってくるときの振幅を計算するときには，和

$$
\sum_{n=1}^{\infty} U_n(0, 0)
$$

をとった．いまの場合は，和

$$
\sum_{p=-\infty}^{\infty} \sum_{q=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} U_n(pL, qL')
$$

---

10 ［原注］少し違ったオンサーガー問題の取り扱いは N.V. Vdovichenko, *Soviet Phys. JETP* **20**, 2, 477 (1965) にある．*Soviet Phys. JETP* **21**, 2, 350 (1965) も参照するとよい．
［訳注］オンサーガー問題，双対性については次の文献も参考になる．西森秀稔著『相転移・臨界現象の統計物理学』新物理学シリーズ 35，培風館 (2005) の第 7, 8 章．江口徹ほか著『双対性の世界』別冊・数理科学，サイエンス社 (2007).

をとる．以前と同様に計算を続けると，式 (5.29) の代わりに，

$$\frac{\beta F}{N} = -\log 2 - \frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\, d\eta}{(2\pi)^2}\sum_{p,q} e^{ipL\xi}e^{iqL'\eta}$$
$$\times \log[\cosh^2 2H - \sinh 2H\,(\cos\xi + \cos\eta)]$$

を得る．だが，

$$\sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{ipL\xi} = \frac{2\pi}{L}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\delta\left(\eta - \frac{2\pi n}{L}\right)$$

であるので，

$$\frac{\beta F}{N} = -\log 2 - \frac{1}{2}\sum_{m=0}^{L}\sum_{n=0}^{L'}\left(\frac{2\pi}{L}\right)\left(\frac{2\pi}{L'}\right)\frac{1}{(2\pi)^2}$$
$$\times \log\left[\cosh^2 2H - \sinh 2H\left(\cos\frac{2\pi m}{L} + \cos\frac{2\pi n}{L'}\right)\right] \tag{5.30}$$

となる．L および L' が大きくなると，式 (5.30) は (5.29) に近づいていく．

式 (5.29) の形が正しいということについて，いくつかコメントをしておく．

$$\beta F = -\log\sum_{\text{状態}} e^{-\beta E}$$

を用いると，式 (5.29) が高温 ($H \to 0$) と低温 ($H \to \infty$) で正しいことを確認できる．式 (5.29) の他の確認方法は式 (5.19) を用いてできる．もし，Q を H の関数ではなく $y = \sinh 2H$ の関数であると考えると，式 (5.19) は非常に簡単な形に書ける．$\sinh 2H = 2\cosh H \sinh H = 2\cosh^2 H \tanh H$ であるから，

$$Q(y) = 2^N \cosh^{2N} H \tanh^N H\, Q\left(\frac{1}{y}\right) = \sinh^N 2H\, Q\left(\frac{1}{y}\right) = y^N Q\left(\frac{1}{y}\right) \tag{5.19a}$$

となる．式 (5.29) は，

$$\frac{\beta F}{N} = -\log 2 - \frac{1}{2}\log y - \frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\, d\eta}{(2\pi)^2}\log\left[y + \frac{1}{y} - (\cos\xi + \cos\eta)\right] \tag{5.29a}$$

と書け，これから式 (5.19a) が成り立つことが分かる．

カッツは 3 次元（立方格子上）のオンサーガー問題は式 (5.29) と同じ形で，$\cos\xi + \cos\eta$ を $\cos\xi + \cos\eta + \cos\zeta$ に，$d\xi\, d\eta/(2\pi)^2$ を $d\xi\, d\eta\, d\zeta/(2\pi)^3$ におきかえた形に書けると予想した．だが，この予想は間違っている．

しかし，代わりにイジングモデルで格子の構造の詳細は転移点付近の比熱曲線の性質にはあまり大きく影響を与えないであろうと予想はできる．また，転移点から進めていく近似は非常に有益なはずであるとも予想できる．オンサーガー問題に磁場を加えると分配関数の計算は再び径路の問題に帰着するが，まだ解かれてはいない．この問題においては，径路の長さとこれに囲まれた領域の面積の両方を追跡する必要がある．

いままで，単に，

$$Q = \sum_{\varepsilon_i = \pm 1} \exp\left(-H \sum_{\text{結合}} \varepsilon_i \varepsilon_j \right)$$

を計算するだけのために多くの労力を費やしてきた．労を惜しまずこの大変な作業をしたのは，ここで使った方法はさらに一般化できるかもしれないし，他の問題に応用できるかもしれないからである．例えば，今回考えた統計力学の問題は，最終的には，振幅が先行するステップに依存し，原点から出発して戻ってくるような全ての径路についての和を計算することに帰着した．これは本質的には，各々のステップが 1 つ前のステップにのみ依存する一種のマルコフ (Markov) 連鎖である．マルコフ連鎖の問題は，各々のステップが，それ以前のある決まった有限の数のステップにのみ依存するのであれば対処することができる．上で用いた方法と同様な方法で，あるステップの振幅がこれに対して n ステップ前の振幅にのみ依存しているとして Q_n を求めることができる．ここで諸君に問いたいのは,「分配関数が Q_n で表されるような面白い問題を見つけることができるだろうか？」である．

第6章　生成消滅演算子

6.1　簡単な数学の問題

この章では，量子力学において幅広い応用を持ち，とりわけ調和振動子を扱ったり，多粒子系を記述する際に用いられる演算子形式について述べる．

次の簡単な問題を定式化して解くことから始めよう．演算子 a が，

$$\left[a, a^{\dagger}\right] = 1 \tag{6.1}$$

を満たすとする．このとき，エルミート演算子 $a^{\dagger}a$ の固有値と対応する固有ベクトルを求めることが，その問題である（注：$a^{\dagger}$ は a のエルミート共役であり，$[A, B]$ は，いうまでもなく交換子 $AB - BA$ である）．

まず，$|\alpha\rangle$ を $a^{\dagger}a$ の規格化された固有ベクトル

$$a^{\dagger}a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \tag{6.2}$$

とすれば，

$$\alpha = \langle\alpha|a^{\dagger}a|\alpha\rangle = \|a|\alpha\rangle\|^2 \geq 0 \tag{6.3}$$

であることに注意しよう．すなわち固有値は全てゼロか正の実数である．恒等式 $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$ を用いると，

$$\left[a^{\dagger}a, a\right] = \left[a^{\dagger}, a\right] a = -a, \tag{6.4}$$

$$\left[a^{\dagger}a, a^{\dagger}\right] = a^{\dagger}\left[a, a^{\dagger}\right] = a^{\dagger} \tag{6.5}$$

あるいは同じことだが，

$$(a^\dagger a)a = a(a^\dagger a - 1), \tag{6.4$'$}$$

$$(a^\dagger a)a^\dagger = a^\dagger(a^\dagger a + 1) \tag{6.5$'$}$$

であることが分かる．式 (6.4′) より，ある固有ベクトル $|\alpha\rangle$ に対し，

$$(a^\dagger a)a|\alpha\rangle = a(a^\dagger a - 1)|\alpha\rangle = a(\alpha - 1)|\alpha\rangle = (\alpha - 1)a|\alpha\rangle \tag{6.6}$$

を得るので，$a|\alpha\rangle = 0$ でなければ，$a|\alpha\rangle$ は固有値 $\alpha - 1$ を持つ固有ベクトルである．同様に $a^\dagger|\alpha\rangle = 0$ でなければ，$a^\dagger|\alpha\rangle$ は固有値 $\alpha + 1$ を持つ固有ベクトルである．$a|\alpha\rangle$ のノルムは，

$$\|a|\alpha\rangle\|^2 = \langle\alpha|a^\dagger a|\alpha\rangle = \alpha\langle\alpha|\alpha\rangle = \alpha$$

より，

$$\|a|\alpha\rangle\| = \sqrt{\alpha} \tag{6.7}$$

と求められ，同様に，

$$\|a^\dagger|\alpha\rangle\| = \sqrt{\alpha + 1} \tag{6.8}$$

である．

ここで，全ての n に対し $a^n|\alpha\rangle \neq 0$ とすれば，式 (6.6) を繰り返し適用することにより，$a^n|\alpha\rangle$ は固有値 $\alpha - n$ を持つ $a^\dagger a$ の固有ベクトルである．このとき，十分大きな n に対し $\alpha - n < 0$ となるので，式 (6.3) と矛盾する．したがって，あるゼロか正の整数 n に対し，

$$a^n|\alpha\rangle \neq 0, \qquad a^{n+1}|\alpha\rangle = 0 \tag{6.9}$$

でなければならない．

$|\alpha - n\rangle = a^n|\alpha\rangle/\|a^n|\alpha\rangle\|$ とすれば，$|\alpha - n\rangle$ は固有値 $\alpha - n$ を持つ規格化された固有ベクトルである．このとき，式 (6.7), (6.9) から，

$$\sqrt{\alpha - n} = \|a|\alpha - n\rangle\| = 0$$

なので，$\alpha = n$ である．このことは，$a^\dagger a$ の固有値がゼロか正の整数でなければならず，

$$a|0\rangle = 0 \tag{6.10}$$

となるような「基底状態」$|0\rangle$ が存在することを示している．基底状態に繰り返し $a^\dagger$ を作用させることにより，$(a^\dagger)^n|0\rangle$ が固有値 n を持ち，式 (6.8) より決してゼロにならないことが分かる．したがって，$a^\dagger a$ の固有値は $0, 1, 2, 3, \ldots$ である．

$|n\rangle$ が，固有値 n を持つ規格化された固有ベクトルのとき，式 (6.7) より，

$$|n-1\rangle = (1/\sqrt{n})a|n\rangle$$

が，固有値 $n-1$ を持つ規格化された固有ベクトルである．また，

$$a^\dagger|n-1\rangle = (1/\sqrt{n})a^\dagger a|n\rangle = \sqrt{n}|n\rangle$$

より，$|n-1\rangle$ に $a^\dagger$ を作用させると，固有値 n を持つ他の状態ではなく，(因子を除き) $|n\rangle$ に戻る．

$a^\dagger a$ の固有状態は，以下のようにして作ることができる．まず，

$$a|0\rangle = 0 \tag{6.11}$$

となるような状態 $|0\rangle$ を求め（$|0\rangle$ は一意に決まる．もしそうでなければ，a および $a^\dagger$ と交換する別の演算子を求め，その固有値によって区別すればよい），そこで，

$$|1\rangle = a^\dagger|0\rangle, \qquad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}a^\dagger|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^\dagger\right)^2|0\rangle, \qquad \ldots$$

と定義し，一般に，

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(a^\dagger\right)^n|0\rangle \tag{6.12}$$

とする（$|n\rangle$ の定義において，任意の位相因子をつけてもよいことに注意しよう．ここでは習慣によりそれを 1 とする）．この定義に従えば，$|n\rangle$ は正規直交ベクトルであり[1]，

---

[1] ［原注］式 (6.12) より，

$$\langle n|m\rangle = \langle 0|a^n\left(a^\dagger\right)^m|0\rangle\left(1/\sqrt{n!m!}\right)$$

であり，式 (6.1) より容易に，

$$\left[a, \left(a^\dagger\right)^m\right] = m\left(a^\dagger\right)^{m-1}$$

を得るので，

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \tag{6.13}$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \tag{6.14}$$

$$a^\dagger a|n\rangle = n|n\rangle \tag{6.15}$$

を満たす．式 (6.11) から (6.15) までが，この節の最初に提起した問題に対する解答である．

演算子 $a^\dagger$ および a は，$a^\dagger a$ の固有値を上げたり下げたりするので，それぞれ「上昇」演算子,「下降」演算子と呼ばれる．後に適用する際は，$a^\dagger a$ はある種の粒子数を表すオブザーバブルと解釈されるので，この場合 $a^\dagger$, a は,「生成」,「消滅」演算子，あるいは「放出」,「吸収」演算子と呼ばれる．式 (6.13), (6.14) は，代わりに行列要素を用いて，

$$\langle m|a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1}, \tag{6.13$'$}$$

$$\langle m|a|n\rangle = \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1} \tag{6.14$'$}$$

と表してもよい．

6.2　1 次元調和振動子

最初に 6.1 節の結果を，

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \tag{6.16}$$

の形のハミルトニアンで表される，1 次元調和振動子に適用しよう．ここで，x, p は，粒子の位置演算子，運動量演算子であり，

$$[x,p] = i\hbar \tag{6.17}$$

を満たす．H の固有値および固有状態を求めることがここでの課題である．

$$\begin{aligned}\langle 0|a^n(a^\dagger)^m|0\rangle &= \langle 0|a^{n-1}(a^\dagger)^m a|0\rangle + \langle 0|ma^{n-1}(a^\dagger)^{m-1}|0\rangle \\ &= m\langle 0|a^{n-1}(a^\dagger)^{m-1}|0\rangle \\ &= m(m-1)\cdots(m-m+1)\langle 0|a^{n-m}|0\rangle \\ &= m!\delta_{nm}\end{aligned}$$

となり，正規直交性が導かれる．

$\sqrt{m\omega/\hbar}\,x$ および $(1/\sqrt{m\omega\hbar})p$ が次元を持たないことに注意し，演算子

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x + i\frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}p\right) \tag{6.18}$$

を定義しよう．x と p はエルミート演算子なので，

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x - i\frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}p\right) \tag{6.19}$$

となり，式 (6.17) より，

$$\left[a, a^\dagger\right] = 1 \tag{6.20}$$

を得る．x と p を，a と $a^\dagger$ で表すと，

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{a + a^\dagger}{\sqrt{2}}, \tag{6.21}$$

$$p = \sqrt{m\omega\hbar}\frac{a - a^\dagger}{i\sqrt{2}} \tag{6.22}$$

となるので，ハミルトニアンとして，

$$H = \frac{\hbar\omega}{2}(a^\dagger a + a a^\dagger) = \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) \tag{6.23}$$

を得る．したがって，H の固有状態は，$a^\dagger a$ の固有状態である．ここで，6.1 節の結果が適用できて，

$$H|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega|n\rangle \tag{6.24}$$

を満たす固有状態 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \ldots$ が得られ，エネルギー準位はこれより，$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ である．

固有状態自体は式 (6.11), (6.12) で与えられるので，以下のようにして，容易に波動関数 $\varphi_n(x) = \langle x|n\rangle$ を求めることができる．式 (6.18), (6.11) から，

$$0 = a|0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{i}{m\omega}p\right)|0\rangle \tag{6.25}$$

である．左から $\langle x|$ を掛け，$\langle x|p|\varphi\rangle = -i\hbar\,(d\langle x|\varphi\rangle/dx)$ に注意すると，

$$0 = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\right)\langle x|0\rangle \tag{6.26}$$

を得る（ここでは x は演算子ではなく数である）．式 (6.26) は単に式 (6.11) の座標表示であり，微分方程式の形をしている．これを解いて，

$$\langle x|0\rangle = Ae^{-(m\omega/2\hbar)x^2}$$

を得る．定数 A は，規格化条件

$$\begin{aligned} 1 = \langle 0|0\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle 0|x\rangle\langle x|0\rangle\, dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(m\omega/\hbar)x^2}\, dx \\ &= |A|^2\sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} \end{aligned}$$

より，

$$A = e^{i\theta}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$$

となる．A の位相 θ は任意なので，それをゼロとすれば，

$$A = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$$

より，

$$\langle x|0\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-(m\omega/2\hbar)x^2} \tag{6.27}$$

である．

以上で，基底状態の波動関数が得られた．他の状態に対しては，式 (6.12) に従って $a^\dagger$ を作用させた，

$$\langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|\left(a^\dagger\right)^n|0\rangle \tag{6.28}$$

から求められる．ここで，

$$\begin{aligned} \langle x|a^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\langle x|\left(x - \frac{i}{m\omega}p\right) \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\right)\langle x| \end{aligned}$$

より，

$$\langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{n/2}\left(x - \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\right)^n\langle x|0\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \left(\frac{m\omega}{2\hbar} \right)^{n/2} \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right)^{n} e^{-(m\omega/2\hbar)x^2} \quad (6.29)$$

を得る.

調和振動子におけるオブザーバブルの状態間の行列要素は，状態を座標表示で表して x で積分しなくても，求めることができる．オブザーバブルをただ単に昇降演算子を用いて表せばよいのである．この手順の例を次の節で与えよう[2].

6.3 非調和振動子

ハミルトニアン

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + \lambda x^4 \quad (6.30)$$

で表される系を考えよう．λx^4 を式 (6.16) のハミルトニアンに対する摂動とみなし，λ が十分小さいとして $(\lambda \ll \hbar\omega)$，1 次摂動を用いる．このとき，摂動のかかったエネルギー準位は，

$$E_n \approx \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \Delta_n \quad (6.31)$$

となる．ここで，

$$\Delta_n = \langle n | \lambda x^4 | n \rangle \quad (6.32)$$

である．式 (6.21) より，

$$\Delta_n = \lambda \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \langle n | \left(a + a^\dagger \right)^4 | n \rangle \quad (6.33)$$

を得る．$\left(a + a^\dagger \right)^4$ を展開すると 16 個の項が得られるが，演算子 $a^\dagger$ と a の持つ昇降性のおかげで，ゼロでない期待値を与えるのは，2 個の a と 2 個の

---

[2] ［原注］**練習問題**

$$|x\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp\left(\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right) \exp\left[-\frac{1}{2} \left(a^\dagger - x\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \right)^2 \right] |0\rangle$$

を証明せよ．ここで $f(a^\dagger)$ は，$f(x) = \sum_n a_n x^n$ のとき，$\sum_n a_n (a^\dagger)^n$ と解釈する．この式から，$\langle x|n \rangle$ に対する母関数を求めよ（ヒント：まず，$\left[a, f(a^\dagger) \right] = f'(a^\dagger)$ を証明せよ）．

$a^\dagger$ を含む数項だけである．式 (6.13), (6.14) を繰り返し用いることにより，

$$
\begin{aligned}
&\langle n|\left(a+a^\dagger\right)^4|n\rangle \\
&\quad = \langle n|\left(a^\dagger a^\dagger aa + a^\dagger aa^\dagger a + a^\dagger aaa^\dagger + aa^\dagger a^\dagger a + aa^\dagger aa^\dagger + aaa^\dagger a^\dagger\right)|n\rangle \\
&\quad = n(n-1) + n^2 + n(n+1) + n(n+1) + (n+1)^2 + (n+1)(n+2) \\
&\quad = 6n^2 + 6n + 3
\end{aligned}
$$

が得られるので，

$$
\Delta_n = 3\lambda \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2 (2n^2 + 2n + 1)
$$

となる．

6.4　調和振動子系

ハミルトニアン

$$
H = \sum_i \frac{1}{2m_i} P_i^2 + \sum_{ij} V_{ij} Q_i Q_j \tag{6.34}
$$

で表される系を考えよう．ここで Q_i および P_i は，

$$
[Q_i, Q_j] = [P_i, P_j] = 0, \qquad [Q_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij} \tag{6.35}
$$

を満たす正準座標および正準運動量であり，$V_{ij} = V_{ji}$ である．少し表示を簡単にするために，スケール変換を行い，

$$
q_i = \sqrt{m_i} Q_i, \qquad p_i = P_i / \sqrt{m_i}, \tag{6.36}
$$

$$
U_{ij} = \frac{2}{\sqrt{m_i m_j}} V_{ij} \tag{6.37}
$$

と定義すれば，q_i と p_i もまた，

$$
[q_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \tag{6.38}
$$

を満たす正準変数で，これらを用いてハミルトニアンは，

$$
H = \frac{1}{2}\sum_i p_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{ij} U_{ij} q_i q_j \tag{6.39}
$$

となる．1次元調和振動子のときのように，昇降演算子で H を表そう．手順は2つのステップからなる．最初に，ポテンシャルが対角形になるような基準座標 $\tilde{q}_\alpha$ の組を求め，次に，座標と運動量を昇降演算子で表すのである．

座標 q_i と $\tilde{q}_\alpha$ が，

$$\tilde{q}_\alpha = \sum_i C_{\alpha i} q_i \tag{6.40}$$

の関係で結ばれているとしよう．U_{ij} を実対称行列と仮定しているので，U_{ij} を対角化する変換行列 $C_{\alpha i}$ は直交行列であり，

$$\sum_i C_{\alpha i} C_{\beta i} = \delta_{\alpha\beta}, \qquad \sum_\alpha C_{\alpha i} C_{\alpha j} = \delta_{ij} \tag{6.41}$$

を満たす．したがって，式 (6.40) の逆変換は，

$$q_i = \sum_\alpha C_{\alpha i} \tilde{q}_\alpha \tag{6.42}$$

である．さらに U_{ij} の固有値が全て正，すなわち U_{ij} が正定値行列であると仮定しよう（これは $q_i = 0$ が安定なつり合いの位置であることを保証する）．これらの固有値を ω_α^2 ($\omega_\alpha > 0$) で表すと，

$$\sum_{ij} C_{\alpha i} C_{\beta j} U_{ij} = \omega_\alpha^2 \delta_{\alpha\beta}$$

より，

$$\sum_{ij} U_{ij} q_i q_j = \sum_\alpha \omega_\alpha^2 \tilde{q}_\alpha^2 \tag{6.43}$$

を得る．最後に正準交換関係

$$[\tilde{q}_\alpha, \tilde{p}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \tag{6.44}$$

が保たれるように，

$$\tilde{p}_\alpha = \sum_i C_{\alpha i} p_i \tag{6.45}$$

と定義する．これらの変換により，ハミルトニアンは，

$$H = \frac{1}{2} \sum_\alpha \left(\tilde{p}_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 \tilde{q}_\alpha^2 \right) \tag{6.46}$$

となり，これは相互作用のない（α で区別される）調和振動子系が得られたことを意味している．

6.2 節の方法を用いて，各々のモード α に対し，昇降演算子

$$a_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\sqrt{\omega_\alpha}\tilde{q}_\alpha + \frac{i}{\sqrt{\omega_\alpha}}\tilde{p}_\alpha\right), \tag{6.47}$$

$$a_\alpha^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\sqrt{\omega_\alpha}\tilde{q}_\alpha - \frac{i}{\sqrt{\omega_\alpha}}\tilde{p}_\alpha\right) \tag{6.48}$$

を定義すると，

$$\tilde{q}_\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}}\left(a_\alpha + a_\alpha^\dagger\right), \tag{6.49}$$

$$\tilde{p}_\alpha = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_\alpha}{2}}\left(a_\alpha - a_\alpha^\dagger\right) \tag{6.50}$$

であり，

$$\left[a_\alpha, a_\beta\right] = \left[a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger\right] = 0, \tag{6.51}$$

$$\left[a_\alpha, a_\beta^\dagger\right] = \delta_{\alpha\beta}, \tag{6.52}$$

$$H = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha\left(a_\alpha^\dagger a_\alpha + \frac{1}{2}\right) \tag{6.53}$$

となる．H の固有状態は，各 α に対し，$a_\alpha^\dagger a_\alpha$ の固有値 n_α を与えることにより記述できるので，

$$H|n_1, n_2, n_3, \ldots\rangle = \sum_\alpha\left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\alpha|n_1, n_2, n_3, \ldots\rangle, \tag{6.54}$$

$$|n_1, n_2, n_3, \ldots\rangle = \left[\prod_\alpha \frac{\left(a_\alpha^\dagger\right)^{n_\alpha}}{\sqrt{n_\alpha!}}\right]|0, 0, 0, \ldots\rangle \tag{6.55}$$

となる．ここで基底状態 $|0, 0, 0, \ldots\rangle$ は全ての α に対し，

$$a_\alpha|0, 0, 0, \ldots\rangle = 0 \tag{6.56}$$

で定義される．

基底状態のエネルギーが $\sum_\alpha \frac{1}{2}\hbar\omega_\alpha$ であることに注意しよう．無限に多くの自由度を持つ系（このような系はすぐ後に考える）に対しては，この値は

一般に無限大になる．エネルギーの原点は定義の問題なので（準位間の差だけが物理的に重要である），系の基底状態のエネルギーがゼロになるように，ハミルトニアンを定義し直しておくと便利である．したがって，

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\left(\tilde{p}_{\alpha}^{2} + \omega_{\alpha}^{2}\tilde{q}_{\alpha}^{2} - \hbar\omega_{\alpha}\right) \tag{6.57}$$

となるように，(より複雑にはなるが）もともとの座標 q_i でハミルトニアンを書いておくと，

$$H = \sum_{\alpha}\hbar\omega_{\alpha}a_{\alpha}^{\dagger}a_{\alpha}, \tag{6.58}$$

$$H|n_1, n_2, n_3, \ldots\rangle = \sum_{\alpha}n_{\alpha}\hbar\omega_{\alpha}|n_1, n_2, n_3, \ldots\rangle \tag{6.59}$$

となる．

6.5 フォノン

前の節で考えた系の状態は,「相互作用のないフォノン」として，簡単な解釈が与えられる．ハミルトニアンが式 (6.57), (6.58) で与えられているとすると，基底状態のエネルギーはゼロである．基底状態は「真空状態」と呼ばれ，フォノンのない系の状態を表す．系が状態 $|n_1, n_2, n_3, \ldots\rangle$ にあるとき，モード α ($\alpha = 1, 2, 3, \ldots$) のフォノンが n_α 個あるといい，n_α を「占有数」と呼ぶ．この状態のエネルギーは $n_1\hbar\omega_1 + n_2\hbar\omega_2 + \cdots$ なので，モード α のフォノン 1 個のエネルギーが $\hbar\omega_\alpha$ であり，全エネルギーは，個々のフォノンのエネルギーの和であることに注意しよう．つまりフォノンは互いに相互作用しない．

$$\begin{aligned} &a_{\alpha}^{\dagger}|n_1, \ldots, n_{\alpha-1}, n_{\alpha}, n_{\alpha+1}, \ldots\rangle \\ &\qquad = \sqrt{n_{\alpha}+1}|n_1, \ldots, n_{\alpha-1}, (n_{\alpha}+1), n_{\alpha+1}, \ldots\rangle, \end{aligned} \tag{6.60}$$

$$\begin{aligned} &a_{\alpha}|n_1, \ldots, n_{\alpha-1}, n_{\alpha}, n_{\alpha+1}, \ldots\rangle \\ &\qquad = \sqrt{n_{\alpha}}|n_1, \ldots, n_{\alpha-1}, (n_{\alpha}-1), n_{\alpha+1}, \ldots\rangle \end{aligned} \tag{6.61}$$

なので，$a_\alpha^\dagger$, a_α をモード α のフォノンの生成消滅演算子と呼ぶことができる．モード α のフォノン数の演算子は $a_\alpha^\dagger a_\alpha$ で，全フォノン数の演算子は，

$$N = \sum_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha \tag{6.62}$$

である．

真空状態を $|0\rangle$ で表し，

$$|\alpha\rangle = a_\alpha^\dagger|0\rangle = |0,\ldots,0,1,0,\ldots\rangle \tag{6.63}$$

を，$n_\alpha = 1$ で，$\alpha' \neq \alpha$ に対しては $n_{\alpha'} = 0$ の状態とすると，1個のフォノンは状態 $|\alpha\rangle$ で記述される系（すなわち $|\alpha\rangle$ が張る量子力学的なヒルベルト (Hilbert) 空間を持つ系）である．$|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ を1フォノン状態とすると，

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle 0|a_\alpha a_\beta^\dagger|0\rangle = \langle 0|\big(a_\beta^\dagger a_\alpha + \delta_{\alpha\beta}\big)|0\rangle = \delta_{\alpha\beta} \tag{6.64}$$

より状態 $|\alpha\rangle$ は正規直交系をなす．もともとの調和振動子系の振動の各基準モードは1フォノン状態に対応する（それらは両方とも α で表される）．

また2個以上のフォノンに対しても同様な記号を用いることができ，

$$|\alpha_1,\ldots,\alpha_n\rangle = a_{\alpha_1}^\dagger\cdots a_{\alpha_n}^\dagger|0\rangle \tag{6.65}$$

で定義する．$\alpha_1,\ldots,\alpha_n$ が互いに異なる場合はこれらは規格化されており，そうでなければ1より大きいノルムを持つ．これを確かめるために，α が $1,2,3,\ldots$ の値をとるとし，$\alpha=1$ が n_1 個，$\alpha=2$ が n_2 個，などとすると，

$$\begin{aligned}|\underbrace{1,\ldots,1}_{n_1},\underbrace{2,\ldots,2}_{n_2},\ldots\rangle &= \big(a_1^\dagger\big)^{n_1}\big(a_2^\dagger\big)^{n_2}\cdots|0\rangle \\ &= \sqrt{n_1!n_2!\cdots}|n_1,n_2,\ldots\rangle\end{aligned} \tag{6.66}$$

より，ノルムは $\sqrt{n_1!n_2!\cdots}$ である．

同時に扱うフォノンの数がほんの数個の場合は，通常，占有数表示 $|n_1, n_2,\ldots\rangle$ よりも記号 $|\alpha_1,\ldots,\alpha_n\rangle$ を用いる方が便利であり，特に α が連続的な値をとる場合はそうである．$|\alpha_1,\ldots,\alpha_n\rangle$ に生成消滅演算子を作用させると，

$$a_\alpha^\dagger|\alpha_1,\ldots,\alpha_n\rangle = |\alpha,\alpha_1,\ldots,\alpha_n\rangle, \tag{6.67}$$

$$a_\alpha|\alpha_1,\ldots,\alpha_n\rangle=\sum_{k=1}^{n}\delta_{\alpha\alpha_k}|\alpha_1,\ldots,\alpha_{k-1},\alpha_{k+1},\ldots,\alpha_n\rangle \tag{6.68}$$

となる．式 (6.68) は式 (6.65) と，

$$\left[a_\alpha, a^\dagger_{\alpha_1}\cdots a^\dagger_{\alpha_n}\right]=\sum_{k=1}^{n}\delta_{\alpha\alpha_k}a^\dagger_{\alpha_1}\cdots a^\dagger_{\alpha_{k-1}}a^\dagger_{\alpha_{k+1}}\cdots a^\dagger_{\alpha_n}$$

の関係から得られる．

フォノンは任意の状態を任意の数で占めることができるので（すなわち任意個の α に対し状態 $|\alpha,\ldots,\alpha\rangle$ が存在する），フォノンは（それらを粒子と呼べる範囲において）ボース粒子のように振る舞うことに注意しよう[3]．ボース粒子的な性質は状態の対称性（例えば，$|\alpha,\beta\rangle=|\beta,\alpha\rangle$）にも反映されている．6.7 節において，多数のボース粒子を記述する量子力学的な系に対する通常の規則から，どのようにして，ここで得られたものと同じ形式を持つ状態や演算子が導かれるのかを示す．そういうわけで，振動子系をボース粒子の多粒子系と解釈することは正しい．

振動子系に対する非調和摂動の定性的な効果を考えてこの節のしめくくりとしよう．摂動が，

$$\sum_{ijk}\Gamma_{ijk}q_iq_jq_k,\qquad \sum_{ijkl}\Gamma_{ijkl}q_iq_jq_kq_l$$

の形の項を持つとする．生成消滅演算子を用いると，3 次の項は，

$$a^\dagger_\alpha a^\dagger_\beta a^\dagger_\gamma,\qquad a^\dagger_\alpha a^\dagger_\beta a_\gamma,\qquad \ldots,\qquad a_\alpha a_\beta a_\gamma$$

の形となり，これらは常にフォノン数を変える（例えば最初の項は 3 個の新しいフォノンを生成する）．したがって，ある一定数のフォノンからなる系が，ハミルトニアンにより時間発展すると，

$$\begin{aligned}|\psi(t)\rangle&=e^{-iHt}|\psi(0)\rangle\\&=|\psi(0)\rangle-iHt|\psi(0)\rangle+O(t^2)\end{aligned}$$

---

3 ［原注］振動子系が次の節で説明するある場のとき，フォノンはより粒子らしく見えるようになる（すなわち運動量とエネルギーを担う）．

より，すぐにフォノン数が異なってくるのを観測することになる．同様に4次の項も，

$$a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_\gamma a_\delta, \qquad a_\alpha^\dagger a_\beta a_\gamma^\dagger a_\delta, \qquad \ldots$$

のような項以外はフォノン数を変える．上で示したような項も，フォノン数は変えないが，それらの間の相互作用として機能する．すなわちフォノンはもはや独立な粒子ではない．相互作用の記述については，後により詳しく考える．

練習問題　式 (6.62) で定義されるフォノン数演算子 N が，生成消滅演算子の積と可換であるためには，積の中の $a^\dagger$ と a の個数が等しいことが必要十分条件であることを確かめよ．

6.6　場の量子化

無限に多くの自由度を持つ系の，注目すべき例が場である．音波，ドラムヘッド（張られた皮）の振動，光などの振幅がその例である．運動がラグランジアン

$$L(\varphi, \dot{\varphi}) = \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{x}\,\dot{\varphi}(\boldsymbol{x})\dot{\varphi}(\boldsymbol{x}) - \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{x}\int d^3\boldsymbol{x}'\,K(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\varphi(\boldsymbol{x})\varphi(\boldsymbol{x}') \tag{6.69}$$

で記述される実スカラー場[4] $\varphi(\boldsymbol{x})$ を考えよう[5]．ここで，$K(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') = K(\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{x})$ である[6]．古典論的な運動方程式は，$\varphi(\boldsymbol{x})$ の変分をとることにより，

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial t}\frac{\delta L}{\delta\dot{\varphi}(\boldsymbol{x})} - \frac{\delta L}{\delta\varphi(\boldsymbol{x})} \\ &= \ddot{\varphi}(\boldsymbol{x}) + \int d^3\boldsymbol{x}'\,K(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\varphi(\boldsymbol{x}') \end{aligned} \tag{6.70}$$

となる．

4　［原注］以下の手順は，全てに添字をつけることで，多成分の場に一般化できる．

5　［原注］古典論的には $\varphi(\boldsymbol{x})$ は t に依存するが，(6.4 節における q_i のように）ここではそれを陽には書かない．またシュレーディンガー表示では演算子 $\varphi(\boldsymbol{x})$ は時間に依存しない．

6　［原注］系が並進の下で不変であると仮定すれば，K は $\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'$ だけの関数になる．

式 (6.69) と (6.70) が，6.4 節で述べた，調和振動子系において対応する式

$$L = \frac{1}{2}\sum_i \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{ij} U_{ij} q_i q_j,$$
$$0 = \ddot{q}_i + \sum_j U_{ij} q_j$$

と似ていることに注意しよう[7]．したがって，（少なくとも形式的には）場を調和振動子系としてみなすことができ，φ が記号 "q" に，$\boldsymbol{x}$ が i に対応する．$\varphi(\boldsymbol{x})$ は，各 $\boldsymbol{x}$ に対する，系の別々の座標であると考えることができる．

1 つの例として，

$$K(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') = -c^2\nabla^2\delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') \tag{6.71}$$

とすると，式 (6.69) はいくらかの部分積分の後，

$$L = \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{x}\left[\dot{\varphi}(\boldsymbol{x})\dot{\varphi}(\boldsymbol{x}) - c^2\nabla\varphi(\boldsymbol{x})\cdot\nabla\varphi(\boldsymbol{x})\right] \tag{6.72}$$

となり，式 (6.70) は，

$$\nabla^2\varphi(\boldsymbol{x}) - \frac{1}{c^2}\ddot{\varphi}(\boldsymbol{x}) = 0 \tag{6.73}$$

となる．これは通常の波動方程式である．

$\varphi(\boldsymbol{x})$ が，各 $\boldsymbol{x}$ に対する系の座標であるとすれば，$\varphi(\boldsymbol{x})$ に対する共役運動量は，

$$\Pi(\boldsymbol{x}) = \frac{\delta L}{\delta\dot{\varphi}(\boldsymbol{x})} = \dot{\varphi}(\boldsymbol{x}) \tag{6.74}$$

であり，ハミルトニアンは，

$$\begin{aligned} H &= \int d^3\boldsymbol{x}\,\Pi(\boldsymbol{x})\dot{\varphi}(\boldsymbol{x}) - L \\ &= \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{x}\,\Pi(\boldsymbol{x})\Pi(\boldsymbol{x}) + \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{x}\int d^3\boldsymbol{x}'\,K(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\varphi(\boldsymbol{x})\varphi(\boldsymbol{x}') \end{aligned} \tag{6.75}$$

となる．系を量子化するために，$\varphi(\boldsymbol{x})$, $\Pi(\boldsymbol{x})$ を，

$$[\varphi(\boldsymbol{x}), \varphi(\boldsymbol{x}')] = [\Pi(\boldsymbol{x}), \Pi(\boldsymbol{x}')] = 0, \tag{6.76}$$

---

[7] ［訳注］$p_i = \partial L/\partial\dot{q}_i = \dot{q}_i$, $H = \sum_i p_i\dot{q}_i - L$ に注意．あるいは式 (6.39) を (6.75) と比較せよ．

$$[\varphi(\boldsymbol{x}), \Pi(\boldsymbol{x}')] = i\hbar\delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') \tag{6.77}$$

を満たすエルミート演算子とし，基底状態のエネルギーをゼロとするためのスカラー項を除き，ハミルトニアンが式 (6.75) で与えられるとする．

次に全てを「基準モード」を用いて表現する．ここでは「複素」(つまり非エルミート) 基準座標を使った方が都合がよいため，状況は 6.4 節と少し異なってくる．

系が並進の下で不変なので，場を「運動量」表示で表す方が便利であると考えられる．そこで，

$$\tilde{\varphi}(\boldsymbol{k}) = \int d^3\boldsymbol{x}\, \varphi(\boldsymbol{x}) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}, \tag{6.78}$$

$$\tilde{\Pi}(\boldsymbol{k}) = \int d^3\boldsymbol{x}\, \Pi(\boldsymbol{x}) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} \tag{6.79}$$

を定義する．逆変換は[8]，

$$\varphi(\boldsymbol{x}) = \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \tilde{\varphi}(\boldsymbol{k}) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} \tag{6.80}$$

で，$\Pi(\boldsymbol{x})$ も同様な表式となる．$\varphi(\boldsymbol{x}), \Pi(\boldsymbol{x})$ はエルミート演算子なので，

$$\tilde{\varphi}^\dagger(\boldsymbol{k}) = \tilde{\varphi}(-\boldsymbol{k}), \qquad \tilde{\Pi}^\dagger(\boldsymbol{k}) = \tilde{\Pi}(-\boldsymbol{k}) \tag{6.81}$$

である．式 (6.76), (6.77) から，

$$\left[\tilde{\varphi}(\boldsymbol{k}), \tilde{\varphi}(\boldsymbol{k}')\right] = \left[\tilde{\Pi}(\boldsymbol{k}), \tilde{\Pi}(\boldsymbol{k}')\right] = 0, \tag{6.82}$$

$$\left[\tilde{\varphi}(\boldsymbol{k}), \tilde{\Pi}(\boldsymbol{k}')\right] = i\hbar(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}') \tag{6.83}$$

を得る．ここで，

$$\omega(\boldsymbol{k})^2 = \int d^3\boldsymbol{x}\, K(\boldsymbol{x}) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} \tag{6.84}$$

とおくと，$K(\boldsymbol{x}) = K(-\boldsymbol{x}) = K^*(\boldsymbol{x})$ より，

$$\omega(\boldsymbol{k})^2 = \omega^*(\boldsymbol{k})^2 = \omega(-\boldsymbol{k})^2 \tag{6.85}$$

---

8 ［原注］この節全てを通じて，積分

$$\int d^3\boldsymbol{x}\, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} = (2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{k}), \qquad \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} = \delta^3(\boldsymbol{x})$$

が役に立つ．

が導かれる．式 (6.75) のハミルトニアンを書きかえると，

$$H = \frac{1}{2}\int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\left[\tilde{\Pi}(-\boldsymbol{k})\tilde{\Pi}(\boldsymbol{k}) + \omega(\boldsymbol{k})^2\tilde{\varphi}(-\boldsymbol{k})\tilde{\varphi}(\boldsymbol{k})\right]$$

$$= \frac{1}{2}\int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\left[\tilde{\Pi}^\dagger(\boldsymbol{k})\tilde{\Pi}(\boldsymbol{k}) + \omega(\boldsymbol{k})^2\tilde{\varphi}^\dagger(\boldsymbol{k})\tilde{\varphi}(\boldsymbol{k})\right] \tag{6.86}$$

となり，$\omega(\boldsymbol{k})^2 > 0$ とすれば，ハミルトニアンは正定値である（よって $\omega(\boldsymbol{k})$ は実数で，その符号を $\omega(\boldsymbol{k}) > 0$ にとる）．

式 (6.71), (6.72), (6.73) で述べた例では，$\omega(\boldsymbol{k}) = ck$ である．

次に生成消滅演算子を，

$$a(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left[\sqrt{\omega(\boldsymbol{k})}\tilde{\varphi}(\boldsymbol{k}) + \frac{i}{\sqrt{\omega(\boldsymbol{k})}}\tilde{\Pi}(\boldsymbol{k})\right], \tag{6.87}$$

$$a^\dagger(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left[\sqrt{\omega(\boldsymbol{k})}\tilde{\varphi}(-\boldsymbol{k}) - \frac{i}{\sqrt{\omega(\boldsymbol{k})}}\tilde{\Pi}(-\boldsymbol{k})\right] \tag{6.88}$$

あるいは，

$$\tilde{\varphi}(\boldsymbol{k}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\boldsymbol{k})}}\left[a(\boldsymbol{k}) + a^\dagger(-\boldsymbol{k})\right], \tag{6.89}$$

$$\tilde{\Pi}(\boldsymbol{k}) = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{k})}{2}}\left[a(\boldsymbol{k}) - a^\dagger(-\boldsymbol{k})\right] \tag{6.90}$$

で定義する（式 (6.47) から (6.50) までと比較せよ）．交換関係は式 (6.82), (6.83) より，

$$\left[a(\boldsymbol{k}), a(\boldsymbol{k}')\right] = \left[a^\dagger(\boldsymbol{k}), a^\dagger(\boldsymbol{k}')\right] = 0, \tag{6.91}$$

$$\left[a(\boldsymbol{k}), a^\dagger(\boldsymbol{k}')\right] = (2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \tag{6.92}$$

となる．H を a と $a^\dagger$ を用いて書くと，必要なら変数を $\boldsymbol{k} \to -\boldsymbol{k}$ とおきかえて，

$$H = \frac{1}{2}\int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\hbar\omega(\boldsymbol{k})\left[a^\dagger(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}) + a(\boldsymbol{k})a^\dagger(\boldsymbol{k})\right]$$

を得る．真空のエネルギーがゼロになるように補正を加えると，補正後のハミルトニアンは明らかに，

$$H = \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\hbar\omega(\boldsymbol{k})a^\dagger(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}) \tag{6.93}$$

となる（補正項が無限量の $-\frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{k}\,\hbar\omega(\boldsymbol{k})\delta^3(\boldsymbol{0})$ であることに注意しよう）．最後に式 (6.80), (6.89), (6.90) を用いて，もとの場の変数を生成消滅演算子で表すと，

$$\varphi(\boldsymbol{x}) = \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\boldsymbol{k})}}\left[a(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} + a^\dagger(\boldsymbol{k})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\right], \tag{6.94}$$

$$\Pi(\boldsymbol{x}) = \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\sqrt{\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{k})}{2}}\left[-ia(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} + ia^\dagger(\boldsymbol{k})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\right] \tag{6.95}$$

となる．式 (6.91) から (6.95) までが，量子化の手続きにおける重要な結果である．

式 (6.92) の交換関係は不可解に思えるかもしれない．$\left[a(\boldsymbol{k}), a^\dagger(\boldsymbol{k})\right]$ は（1 ではなく）無限大である．このため 6.1 節の考察は，直接には $a(\boldsymbol{k})$ に適用できない．そこで，特異性のより少ない表示を用いることを考えてみよう．完全正規直交関数系 $\psi_\alpha(\boldsymbol{k})$ を選ぶ．ここで，添字の α は離散的である．このとき，

$$\int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\psi_\alpha^*(\boldsymbol{k})\psi_\beta(\boldsymbol{k}) = \delta_{\alpha\beta}, \tag{6.96}$$

$$\sum_\alpha \psi_\alpha^*(\boldsymbol{k})\psi_\alpha(\boldsymbol{k}') = (2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') \tag{6.97}$$

である．

$$a_\alpha = \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\psi_\alpha^*(\boldsymbol{k})a(\boldsymbol{k}) \tag{6.98}$$

と定義すると，

$$\left[a_\alpha, a_\beta^\dagger\right] = \delta_{\alpha\beta} \tag{6.99}$$

となるので，先の結果を適用でき，状態 $|n_1, \ldots, n_\alpha, \ldots\rangle$ を作ることができる．しかしこれらの状態は H の固有状態とは限らない．状態

$$|\boldsymbol{k}\rangle = a^\dagger(\boldsymbol{k})|0\rangle, \qquad |\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}'\rangle = a^\dagger(\boldsymbol{k})a^\dagger(\boldsymbol{k}')|0\rangle$$

などが，規格化はできないけれども，H の固有状態である．

規格化できない状態はどのような種類のフォノンを表しているのだろうか？状態 $|\boldsymbol{k}\rangle$ は，エネルギー $\hbar\omega(\boldsymbol{k})$ を持つ 1 個のフォノンである．また，運動量

$\hbar\boldsymbol{k}$ を持つといってもよい．その理由を明確にするために演算子

$$\boldsymbol{P} = \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \hbar\boldsymbol{k} a^\dagger(\boldsymbol{k}) a(\boldsymbol{k}) \tag{6.100}$$

を考えよう．この演算子は，

$$\left[\boldsymbol{P}, a^\dagger(\boldsymbol{k})\right] = \hbar\boldsymbol{k} a^\dagger(\boldsymbol{k}), \qquad [\boldsymbol{P}, a(\boldsymbol{k})] = -\hbar\boldsymbol{k} a(\boldsymbol{k}) \tag{6.101}$$

を満たすので，

$$\boldsymbol{P}|\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \ldots\rangle = (\hbar\boldsymbol{k}_1 + \hbar\boldsymbol{k}_2 + \cdots)|\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \ldots\rangle \tag{6.102}$$

である．ここで，式 (6.94), (6.101) より，

$$[\boldsymbol{P}, \varphi(\boldsymbol{x})] = i\hbar\nabla\varphi(\boldsymbol{x}) \tag{6.103}$$

を得る．これから，

$$e^{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{P}/i\hbar}\varphi(\boldsymbol{x})e^{-\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{P}/i\hbar} = \varphi(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{a}) \tag{6.104}$$

が示せるので，$\boldsymbol{P}$ は並進移動を引き起こし，したがって運動量演算子である．

6.7 節および 6.8 節において，演算子と，それらが生成する，あるいは消滅させる状態との間の関係や，ハミルトニアンのような他の演算子が，任意の基底を用いた場合の生成消滅演算子でどのように書かれるかについて述べる．

注意　相対論的量子力学では，$\omega(\boldsymbol{k}) = \sqrt{k^2 + m^2}$ $(\hbar = c = 1)$ を持つ自由粒子場を量子化する際，運動量状態に対し，別の規格化と和の規約を用いるのが通常であり，全てが，相対論的に不変な $\int d^3\boldsymbol{k}/(2\pi)^3 2\omega(\boldsymbol{k})$ と $(2\pi)^3 2\omega(\boldsymbol{k})\delta^3(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$ を使って記述される．このように規格化を変更する場合は，これまでの $a(\boldsymbol{k})$ に $\sqrt{2\omega(\boldsymbol{k})}$ を掛けたものを「相対論的な」$a(\boldsymbol{k})$ として用いればよい．そうすると，式 (6.92), (6.93), (6.94) は，それぞれ

$$\begin{aligned}
\left[a(\boldsymbol{k}), a^\dagger(\boldsymbol{k}')\right] &= (2\pi)^3 2\omega(\boldsymbol{k})\delta^3(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'), \\
H &= \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3 2\omega(\boldsymbol{k})} \omega(\boldsymbol{k}) a^\dagger(\boldsymbol{k}) a(\boldsymbol{k}), \\
\varphi(\boldsymbol{x}) &= \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3 2\omega(\boldsymbol{k})} \left[a(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} + a^\dagger(\boldsymbol{k})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\right]
\end{aligned}$$

となる．いくつかの教科書では，$(2\pi)^3$ が，本書とは異なる仕方で扱われている．本書ではここで述べた相対論的な規格化は用いないが，読者がどこかでそれに出会い，本書の記号と対応をつけたいと思ったときのために，触れておいた．

6.7　同一粒子系

これまでの節で，振動子系の量子状態を，様々な個数の**フォノン**と呼ばれる「粒子」の状態として考えた．そこでは，ある種の状態を1フォノン状態とみなし，他の状態を1個より多くのフォノンを含む状態とみなした．

この節では，異なる論法に従うことにする．ボース粒子かフェルミ粒子どちらか**1**粒子を記述する状態空間から始め，標準的な方法に従って多粒子状態を構成する．ボース粒子の場合は，先に振動子系に対して求めたものと数学的に等価な状態および演算子からなる系に到達する．その結果，振動子の状態を多フォノン状態とみなすことは，多粒子系の通常の記述と一致することが示される．同時にフェルミ粒子系に対する定式化も行うが，その状態は調和振動子系のものとは似ていない．

ボース粒子とフェルミ粒子を同時に扱い，それらを符号

$$\zeta = \begin{cases} +1 & \text{（ボース粒子の場合）} \\ -1 & \text{（フェルミ粒子の場合）} \end{cases} \tag{6.105}$$

によって区別する．また記号 ζ^P（P は置換を表す）を，ボース粒子の場合は1，フェルミ粒子の場合は $(-1)^P$ を表すのに用いる．

まず区別可能な粒子の場合を考えよう．$|\psi_1\rangle, \ldots, |\psi_n\rangle$ を1粒子状態とすれば，

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle|\psi_2\rangle\cdots|\psi_n\rangle \tag{6.106}$$

は，i 番目の粒子が状態 $|\psi_i\rangle$ にあるような n 粒子状態を記述する．$|\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle\cdots|\varphi_n\rangle$ としたとき，

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\psi\rangle &= (\langle\varphi_1|\langle\varphi_2|\cdots\langle\varphi_n|)\,(|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle\cdots|\psi_n\rangle) \\ &= \langle\varphi_1|\psi_1\rangle\langle\varphi_2|\psi_2\rangle\cdots\langle\varphi_n|\psi_n\rangle \end{aligned} \tag{6.107}$$

と書き，これが内積 $\langle\varphi|\psi\rangle$ を定義する．式 (6.106) の形をした n 階のテンソル全てが，n 粒子系を記述するヒルベルト空間を張る．

i 番目の粒子が点 $\boldsymbol{x}_i$ に局在している状態は $|\boldsymbol{x}_1\rangle|\boldsymbol{x}_2\rangle\cdots|\boldsymbol{x}_n\rangle$ である．各 $\boldsymbol{x}_i$ は空間全てをわたるので，（スピンや他の変数を無視すると）これらは n 粒子空間の完全正規直交系をなし，

$$(\langle\boldsymbol{x}_1|\cdots\langle\boldsymbol{x}_n|)\,(|\boldsymbol{y}_1\rangle\cdots|\boldsymbol{y}_n\rangle) = \delta^3(\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{y}_1)\cdots\delta^3(\boldsymbol{x}_n-\boldsymbol{y}_n), \tag{6.108}$$

$$\int d^3\boldsymbol{x}_1\cdots\int d^3\boldsymbol{x}_n\,(|\boldsymbol{x}_1\rangle\cdots|\boldsymbol{x}_n\rangle)\,(\langle\boldsymbol{x}_1|\cdots\langle\boldsymbol{x}_n|) = 1 \tag{6.109}$$

を満たす．この基底を用いて，n 粒子状態を座標表示で，

$$\psi(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n) = (\langle\boldsymbol{x}_1|\cdots\langle\boldsymbol{x}_n|)\,|\psi\rangle \tag{6.110}$$

と表すことができる．式 (6.106) の状態 $|\psi\rangle$ に対しては，式 (6.107) を用いて，

$$\psi(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n) = \psi_1(\boldsymbol{x}_1)\cdots\psi_n(\boldsymbol{x}_n) \tag{6.111}$$

を得る．ここで $\psi_i(\boldsymbol{x}_i) = \langle\boldsymbol{x}_i|\psi_i\rangle$ である．

次に区別不可能な粒子について考えよう．粒子がボース統計，あるいは，フェルミ統計に従うとすれば，式 (6.106) の状態を，それぞれ，対称化あるいは反対称化しなければならない．そのため，

$$|\psi_1\rangle\times|\psi_2\rangle\times\cdots\times|\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\sum_P \zeta^P|\psi_{P(1)}\rangle|\psi_{P(2)}\rangle\cdots|\psi_{P(n)}\rangle \tag{6.112}$$

と定義する．ここで P は n 個の文字の置換全てにわたる．$|\psi_1\rangle\times|\psi_2\rangle\times\cdots\times|\psi_n\rangle$ を $|\psi_1,\psi_2,\ldots,\psi_n\rangle$ と書くと多くの場合都合がよい．

式 (6.112) の形をした全ての「積」が，n 粒子状態空間を張る．当然，$|\psi_1\rangle\times\cdots\times|\psi_n\rangle$ は，ボース粒子の場合は完全対称で，フェルミ粒子の場合は完全反対称であることに注意しよう．

例　$|a\rangle, |b\rangle$ を 2 つの 1 粒子状態とする．$\zeta=+1$（ボース粒子）の場合は，

$$|a\rangle\times|b\rangle = |a,b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|a\rangle|b\rangle+|b\rangle|a\rangle\right),$$
$$|a\rangle\times|a\rangle = |a,a\rangle = \sqrt{2}|a\rangle|a\rangle$$

であり，$\zeta=-1$（フェルミ粒子）の場合は，

$$|a\rangle\times|b\rangle=|a,b\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|a\rangle|b\rangle-|b\rangle|a\rangle\right),$$
$$|a\rangle\times|a\rangle=|a,a\rangle=0$$

である．このように，2個のフェルミ粒子は同じ状態を占めることができない，という期待どおりの結果を得る．

これらの，2つの n 粒子状態の内積はどのようになるだろうか？ この答えは次の定理

$$\langle\varphi_1,\ldots,\varphi_n|\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle=\begin{vmatrix}\langle\varphi_1|\psi_1\rangle & \cdots & \langle\varphi_1|\psi_n\rangle\\ & \cdots & \\ \langle\varphi_n|\psi_1\rangle & \cdots & \langle\varphi_n|\psi_n\rangle\end{vmatrix}_\zeta \tag{6.113}$$

で与えられる[9]．ここで，任意の $n\times n$ 行列 $A=(A_{ij})$ に対し，

$$|A|_\zeta\equiv\sum_P\zeta^P A_{1P(1)}\cdots A_{nP(n)} \tag{6.114}$$

である．すなわち $|A|_-$ は A の行列式であり，$|A|_+$ はしばしば A のパーマネントと呼ばれるものである．

証明

$$\begin{aligned}\langle\varphi_1,&\ldots,\varphi_n|\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle\\ &=\frac{1}{n!}\sum_P\sum_Q\zeta^P\zeta^Q\left(\langle\varphi_{P(1)}|\cdots\langle\varphi_{P(n)}|\right)\left(|\psi_{Q(1)}\rangle\cdots|\psi_{Q(n)}\rangle\right)\\ &=\frac{1}{n!}\sum_P\sum_Q\zeta^P\zeta^Q\langle\varphi_{P(1)}|\psi_{Q(1)}\rangle\cdots\langle\varphi_{P(n)}|\psi_{Q(n)}\rangle\end{aligned}$$

---

9 ［原注］この定理を，3次元空間におけるベクトルに対する周知の式

$$(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{d})=\begin{vmatrix}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d}\\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{d}\end{vmatrix}$$

と比較せよ．

（各内積を P により並びかえて）

$$= \frac{1}{n!}\sum_P\sum_Q \zeta^P\zeta^Q\langle\varphi_1|\psi_{QP^{-1}(1)}\rangle\cdots\langle\varphi_n|\psi_{QP^{-1}(n)}\rangle$$

（$\zeta^P = \zeta^{P^{-1}}$ および $\zeta^Q\zeta^{P^{-1}} = \zeta^{QP^{-1}}$ より）

$$= \frac{1}{n!}\sum_P\sum_Q \zeta^{QP^{-1}}\langle\varphi_1|\psi_{QP^{-1}(1)}\rangle\cdots\langle\varphi_n|\psi_{QP^{-1}(n)}\rangle$$

（$R = QP^{-1}$ とおいて）

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{n!}\sum_P\sum_R \zeta^R\langle\varphi_1|\psi_{R(1)}\rangle\cdots\langle\varphi_n|\psi_{R(n)}\rangle \\
&= \sum_R \zeta^R\langle\varphi_1|\psi_{R(1)}\rangle\cdots\langle\varphi_n|\psi_{R(n)}\rangle \\
&= |(\langle\varphi_i|\psi_j\rangle)|_\zeta
\end{aligned}$$

これが求めたい結果であった．

ここで $\{|1\rangle, |2\rangle, \ldots\}$ を，完全正規直交系をなす状態

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \qquad \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1 \tag{6.115}$$

とする．n 粒子状態の完全系は，$|\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n\rangle$ よりなり，ボース粒子の場合は $\alpha_1 \leq \cdots \leq \alpha_n$，フェルミ粒子の場合は $\alpha_1 < \cdots < \alpha_n$ である．これらの状態は互いに直交しているが，常に規格化されているわけではない．読者は式 (6.113) を用いて，状態

$$\begin{aligned}
&\frac{|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle}{\sqrt{n_1!n_2!\cdots}} \quad (\alpha_1 \leq \cdots \leq \alpha_n) \quad \text{：ボース粒子の場合} \\
&|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle \quad (\alpha_1 < \cdots < \alpha_n) \quad \text{：フェルミ粒子の場合}
\end{aligned}$$

が，完全正規直交系となることを示せるであろう．ここで，n_α は，列 $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$ に現れる α の回数である（フェルミ粒子の場合は $n_\alpha = 0$ または 1）．

どちらの場合も，完全性の関係式は，

$$\frac{1}{n!}\sum_{\alpha_1}\cdots\sum_{\alpha_n} |\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle\langle\alpha_1, \ldots, \alpha_n| = 1 \tag{6.116}$$

と，便利な形で書くことができる．ここで各 α_i の値に制限はなく，状態の重複は，因子 $1/n!$ と規格化により考慮されている．フェルミ粒子の場合，α_i が同じになるような項はいうまでもなくゼロである．式 (6.116) の右辺の 1 は（適切に対称化された）n 粒子状態空間に作用する単位演算子を意味する．式 (6.116) は，左辺を状態 $|\beta_1, \ldots, \beta_n\rangle$ に作用し，式 (6.113), (6.114) を用いることで確かめることができる．

$n = 0$ の場合はいくらか説明が必要である．ゼロ粒子状態はランクゼロのテンソル，すなわちスカラー（複素数）である．それらは 1 次元空間を構成し，それらの要素は全て数である 1 に比例する．「状態」1 は $|\mathrm{vac}\rangle$（あるいは時に $|0\rangle$）と表され,「真空状態 (vacuum state)」と呼ばれる．このように，ゼロ粒子状態は状態 $|\mathrm{vac}\rangle$ で張られるのである．

これまで各 n に対し，n 粒子系を記述するヒルベルト空間を構成してきたように，空間の無限系列が得られている．多くの過程において，粒子数は一定ではなく，粒子は生成消滅が可能である．このような過程を記述するには，粒子数が変化する状態を含んでいるヒルベルト空間が必要である．このような空間を得るために，単に全ての n 粒子空間を 1 つの大きな空間に統合し，それを**多粒子空間**と呼ぶ．多粒子空間における一般的な状態は，

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\psi^{(2)}\rangle + |\psi^{(3)}\rangle + \cdots \tag{6.117}$$

の形をしており，$|\psi^{(n)}\rangle$ は n 粒子状態である．

異なる粒子数の状態は互いに直交する，と定義すると，$|\varphi\rangle$ を別の多粒子状態とし，式 (6.117) のように表されるとすれば，

$$\langle\varphi|\psi\rangle \equiv \langle\varphi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle + \langle\varphi^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle + \cdots \tag{6.118}$$

となる．

$\{|\alpha\rangle\}$ を完全正規直交系をなす状態とすれば式 (6.115) が成り立ち，式 (6.113), (6.115), (6.118) を用いて直交性を，

$$\langle\alpha_1, \ldots, \alpha_n|\beta_1, \ldots, \beta_m\rangle = \delta_{nm} \begin{vmatrix} \delta_{\alpha_1\beta_1} & \cdots & \delta_{\alpha_1\beta_n} \\ & \cdots & \\ \delta_{\alpha_n\beta_1} & \cdots & \delta_{\alpha_n\beta_n} \end{vmatrix}_\zeta \tag{6.119}$$

とまとめることができる．また式 (6.116) より，完全性の関係式

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{\alpha_1,\ldots,\alpha_n}|\alpha_1,\ldots,\alpha_n\rangle\langle\alpha_1,\ldots,\alpha_n|=1 \tag{6.120}$$

を得る．この式における "1" は，全多粒子空間に作用する単位演算子を意味する．

例として，座標表示で状態を記述することを考えよう．(規格化できない) 状態 $|\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n\rangle$ は，点 $\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n$ にそれぞれ 1 個の粒子がある状態を記述する．このとき式 (6.119) と (6.120) は，

$$\langle\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n|\boldsymbol{y}_1,\ldots,\boldsymbol{y}_m\rangle=\delta_{nm}\begin{vmatrix}\delta^3(\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{y}_1) & \cdots & \delta^3(\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{y}_n)\\ & \cdots & \\ \delta^3(\boldsymbol{x}_n-\boldsymbol{y}_1) & \cdots & \delta^3(\boldsymbol{x}_n-\boldsymbol{y}_n)\end{vmatrix}_{\zeta}, \tag{6.121}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\int d^3\boldsymbol{x}_1\cdots\int d^3\boldsymbol{x}_n\,|\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n\rangle\langle\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n|=1 \tag{6.122}$$

となる．式 (6.122) より，任意の多粒子状態 $|\psi\rangle$ を，

$$|\psi\rangle=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\int d^3\boldsymbol{x}_1\cdots\int d^3\boldsymbol{x}_n\,|\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n\rangle\psi^{(n)}(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n) \tag{6.123}$$

と展開できる．ここで，

$$\psi^{(n)}(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n)=\langle\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n|\psi\rangle \tag{6.124}$$

は，状態 $|\psi\rangle$ が（規格化されていれば），n 粒子状態で各粒子が位置 $\boldsymbol{x}_i$ にある確率振幅である．$\psi^{(n)}(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n)$ は，従う統計性により対称か反対称であることに注意しよう．また $|\psi\rangle$ が n 粒子状態で，1 粒子状態 $|\psi_i\rangle$ を用いて $|\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle$ の形をしているとき，$\psi_i(\boldsymbol{x}_j)=\langle\boldsymbol{x}_j|\psi_i\rangle$ として，

$$\begin{aligned}\psi^{(m)}(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n)&=0\quad(m\neq n),\\ \psi^{(n)}(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_n)&=\begin{vmatrix}\psi_1(\boldsymbol{x}_1) & \cdots & \psi_1(\boldsymbol{x}_n)\\ & \cdots & \\ \psi_n(\boldsymbol{x}_1) & \cdots & \psi_n(\boldsymbol{x}_n)\end{vmatrix}_{\zeta}\end{aligned} \tag{6.125}$$

となることにも注意しよう．式 (6.125) は，式 (6.124), (6.113) から導かれる．フェルミ粒子系ではこの行列式を「スレーター (Slater) 行列式」と呼ぶ.

以上で生成消滅演算子を定義できる準備が整った．これらの演算子は 2 つの理由において欠かせないものである．1 つは，粒子数の変化を記述できるように多粒子空間を構成したので，この変化をもたらすいくつかの演算子が必要だからであり，もう 1 つは，全エネルギーのような他の演算子を，結局，生成消滅演算子を用いて簡単に表すことができるからである．

$|\varphi\rangle$ を任意の 1 粒子状態としよう．$a^\dagger(\varphi)$ を，任意の n 粒子状態 $|\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle$ に対し，

$$a^\dagger(\varphi)|\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle = |\varphi,\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle \tag{6.126}$$

を満たす線形演算子と定義する．$n=0$ の場合は，$a^\dagger(\varphi)|\mathrm{vac}\rangle = |\varphi\rangle$ を意味するものと理解できる．$a^\dagger(\varphi)$ を状態 $|\varphi\rangle$ に対する**生成演算子**，そのエルミート共役を**消滅演算子**と呼ぶ.

明らかに生成演算子は n 粒子状態を $(n+1)$ 粒子状態に変える．消滅演算子が n 粒子状態を $(n-1)$ 粒子状態に変え，真空状態を消滅させることも容易に分かる．n 粒子状態 $|\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle$ への $a(\varphi)$ の作用を求めるために，左から任意の $(n-1)$ 粒子状態 $\langle\chi_1,\ldots,\chi_{n-1}|$ を掛けてみると，

$$\begin{aligned}
&\langle\chi_1,\ldots,\chi_{n-1}|a(\varphi)|\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle \\
&\quad = \langle\psi_1,\ldots,\psi_n|a^\dagger(\varphi)|\chi_1,\ldots,\chi_{n-1}\rangle^* \\
&\quad = \langle\psi_1,\ldots,\psi_n|\varphi,\chi_1,\ldots,\chi_{n-1}\rangle^* \\
&\quad = \begin{vmatrix} \langle\psi_1|\varphi\rangle & \langle\psi_1|\chi_1\rangle & \cdots & \langle\psi_1|\chi_{n-1}\rangle \\ & & \cdots & \\ \langle\psi_n|\varphi\rangle & \langle\psi_n|\chi_1\rangle & \cdots & \langle\psi_n|\chi_{n-1}\rangle \end{vmatrix}_\zeta^*
\end{aligned}$$

（余因子展開より）

$$= \left\{ \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle\psi_k|\varphi\rangle \begin{vmatrix} \langle\psi_1|\chi_1\rangle & \cdots & \langle\psi_1|\chi_{n-1}\rangle \\ & [\psi_k \text{欠}] & \\ \langle\psi_n|\chi_1\rangle & \cdots & \langle\psi_n|\chi_{n-1}\rangle \end{vmatrix}_\zeta \right\}^*$$

$$= \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle \psi_k | \varphi \rangle^* \langle \psi_1, \ldots [\psi_k 欠] \ldots, \psi_n | \chi_1, \ldots, \chi_{n-1} \rangle^*$$

$$= \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle \varphi | \psi_k \rangle \langle \chi_1, \ldots, \chi_{n-1} | \psi_1, \ldots [\psi_k 欠] \ldots, \psi_n \rangle$$

となる．これは任意の $\langle \chi_1, \ldots, \chi_{n-1}|$ に対して成り立つので，最終的に，

$$a(\varphi)|\psi_1, \ldots, \psi_n\rangle = \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle \varphi | \psi_k \rangle |\psi_1, \ldots [\psi_k 欠] \ldots, \psi_n\rangle \tag{6.127}$$

を得る．以上のように消滅演算子は，状態 $|\psi_i\rangle$ を 1 つずつ取り除いた $(n-1)$ 粒子状態の和を残す．ボース粒子の場合 $(\zeta = +1)$ 全ての項の符号は $+$ だが，フェルミ粒子の場合 $(\zeta = -1)$ 符号が交互にいれかわる．

式 (6.126), (6.127) が，多粒子状態への生成消滅演算子の作用を記述する．式 (6.126) より，

$$a^\dagger(\varphi_1) a^\dagger(\varphi_2) = \zeta a^\dagger(\varphi_2) a^\dagger(\varphi_1)$$

あるいは，

$$\left[a^\dagger(\varphi_1), a^\dagger(\varphi_2)\right]_{-\zeta} = 0 \tag{6.128}$$

が導かれる．ここで，$[A, B]_{-\zeta} \equiv AB - \zeta BA$，すなわち，$[A, B]_- \ (\zeta = +1)$ は交換子であり，$[A, B]_+ \ (\zeta = -1)$ は反交換子である．

式 (6.128) のエルミート共役をとって，消滅演算子に対する結果，

$$[a(\varphi_1), a(\varphi_2)]_{-\zeta} = 0 \tag{6.129}$$

を得る．以上のように生成演算子は，ボース粒子に対しては交換し，フェルミ粒子に対しては反交換する．消滅演算子に対しても同様である．

それでは，$\left[a(\varphi_1), a^\dagger(\varphi_2)\right]_{-\zeta}$ はどのようになるだろうか？ この交換関係（あるいは同様な表式）は何か簡単な形に帰着するだろうか？

まず $a(\varphi_1) a^\dagger(\varphi_2) |\psi_1, \ldots, \psi_n\rangle$ を計算すると，

$$\begin{aligned} &a(\varphi_1) a^\dagger(\varphi_2) |\psi_1, \ldots, \psi_n\rangle \\ &\quad = a(\varphi_1) |\varphi_2, \psi_1, \ldots, \psi_n\rangle \end{aligned}$$

$$= \langle\varphi_1|\varphi_2\rangle|\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle + \sum_{k=1}^{n}\zeta^k\langle\varphi_1|\psi_k\rangle|\varphi_2,\psi_1,\ldots[\psi_k\text{欠}]\ldots,\psi_n\rangle \tag{6.130}$$

となり，次に $a^\dagger(\varphi_2)a(\varphi_1)|\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle$ を計算すると，

$$\begin{aligned}
&a^\dagger(\varphi_2)a(\varphi_1)|\psi_1,\ldots,\psi_n\rangle \\
&\qquad= \sum_{k=1}^{n}\zeta^{k-1}\langle\varphi_1|\psi_k\rangle a^\dagger(\varphi_2)|\psi_1,\ldots[\psi_k\text{欠}]\ldots,\psi_n\rangle \\
&\qquad= \sum_{k=1}^{n}\zeta^{k-1}\langle\varphi_1|\psi_k\rangle|\varphi_2,\psi_1,\ldots[\psi_k\text{欠}]\ldots,\psi_n\rangle
\end{aligned} \tag{6.131}$$

となる．式 (6.131) に ζ を掛けて，(6.130) から引くと，

$$\left[a(\varphi_1), a^\dagger(\varphi_2)\right]_{-\zeta} = \langle\varphi_1|\varphi_2\rangle \tag{6.132}$$

であることが分かる．式 (6.128), (6.129), (6.132) は，生成消滅演算子に対し基本となる「交換」関係である．

これまで導いてきた関係は，通常，正規直交基底を用いて表現されるので，それを行ってみよう．$\{|\alpha\rangle\} = \{|1\rangle, |2\rangle, \ldots\}$ を 1 粒子状態の完全正規直交系とし，通常どおり $a_\alpha = a(\alpha)$ とおくと，$\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$ より，$\left[a_\alpha, a_\beta^\dagger\right]_{-\zeta} = \delta_{\alpha\beta}$ を得る．ボース粒子の場合とフェルミ粒子の場合を分けて考える．

ボース粒子の場合

$$|n_1, n_2, \ldots\rangle = \frac{|1,\ldots,1,2,\ldots,2,\ldots\rangle}{\sqrt{n_1!n_2!\cdots}} \tag{6.133}$$

とする．ここで n_α は，右辺のケット中に現れる α の回数である．そうすると，（各 $n_\alpha = 0,1,2,3,\ldots$ に対し）$|n_1, n_2, \ldots\rangle$ が全多粒子空間の正規直交基底となる．式 (6.133), (6.126), (6.127) より，

$$a_\alpha^\dagger|n_1, n_2, \ldots, n_\alpha, \ldots\rangle = \sqrt{n_\alpha + 1}|n_1, n_2, \ldots, (n_\alpha + 1), \ldots\rangle, \tag{6.134}$$

$$a_\alpha|n_1, n_2, \ldots, n_\alpha, \ldots\rangle = \sqrt{n_\alpha}|n_1, n_2, \ldots, (n_\alpha - 1), \ldots\rangle \tag{6.135}$$

を得る．交換関係は，

$$\left[a_\alpha, a_\beta\right] = \left[a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger\right] = 0, \qquad \left[a_\alpha, a_\beta^\dagger\right] = \delta_{\alpha\beta} \tag{6.136}$$

である．式 (6.134), (6.135), (6.136) は，調和振動子系の昇降演算子に対する式 (6.60), (6.61), (6.51), (6.52) と同じである．状態 $|\alpha\rangle$ の粒子数演算子は，

$$N_\alpha = a_\alpha^\dagger a_\alpha$$

である．

（「占有数」を用いた）式 (6.133) の表記は，一般に最も扱いやすいものではない．実際，この節を通じて使ってきた表記，すなわち，$|\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n\rangle$ を続けて使う方がより自然である．この表記はフォノンに関連して，6.5 節において議論した．この節の式 (6.126), (6.127) は，$|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle$ の形をした状態に適用したとき，式 (6.67), (6.68) と同じになることに注意しよう．このようにボース粒子系に対する生成消滅演算子は,「フォノン」系と呼んだものに対する演算子と同じように振る舞う．

フェルミ粒子の場合

$|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle$ の表記を用いると，

$$a_\alpha^\dagger |\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle = |\alpha, \alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle \tag{6.137}$$

および

$$a_\alpha |\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle = \sum_{k=1}^{n} (-1)^{k-1} \delta_{\alpha\alpha_k} |\alpha_1, \ldots, \alpha_{k-1}, \alpha_{k+1}, \ldots, \alpha_n\rangle \tag{6.138}$$

である．また占有数表記

$$|n_1, n_2, \ldots\rangle = |\alpha_1, \alpha_2, \ldots\rangle$$

を用いることもできる．ここで，$\alpha_1 < \alpha_2 < \cdots$ であり，n_α はこの列に現れる α の回数である $(n_\alpha = 0, 1)$．$n_\alpha = 0$ なら $a_\alpha^\dagger$ はそれを 1 に変え，a_α はその状態を消滅させる．$n_\alpha = 1$ なら a_α はそれを 0 に変え，$a_\alpha^\dagger$ はその状態を消滅させる．また他のどの状態が占有されているかに依存して，± 1 の因子がつく．単に式 (6.137), (6.138) を思い起こすのが最も簡単である．

任意の 1 粒子状態 $|\varphi\rangle$ に対し，$a(\varphi)^2 = a^\dagger(\varphi)^2 = 0$ であることに注意しよう．この式は，式 (6.128), (6.129) から導かれ $(\zeta = -1,\ \varphi_1 = \varphi_2 = \varphi)$，2 個のフェルミ粒子が同じ状態を占有できないこと，すなわち，$|\varphi, \varphi\rangle = 0$ で

あることと等価である.

先の節において，調和振動子系の昇降演算子に対して行ったように，反交換関係

$$\left[a_\alpha, a_\beta\right]_+ = \left[a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger\right]_+ = 0, \qquad \left[a_\alpha, a_\beta^\dagger\right]_+ = \delta_{\alpha\beta} \tag{6.139}$$

から，直接式 (6.137), (6.138) を導くこともできた．しかしフェルミ粒子に対しては，式 (6.139) を前提とする先験的な理由は何も存在しない（振動子に対し，対応する交換関係は正準量子化の手続きから導かれることを思い出そう）．むしろ式 (6.139) が，フェルミ粒子に対する反対称化条件から導かれたと考えた方がよい.

一般の場合に適用できる式 (6.126) から (6.132) に戻ってみよう．一般的な形でそれらを導いた 1 つの利点は，状態の個々の基底に煩わされることがないことである．基底として運動量の固有状態 $|\boldsymbol{p}\rangle$ を用いよう．$\langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}'\rangle = (2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')$ より,

$$\begin{aligned} \left[a(\boldsymbol{p}), a^\dagger(\boldsymbol{p}')\right]_{-\zeta} &= (2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}'), \\ \left[a(\boldsymbol{p}), a(\boldsymbol{p}')\right]_{-\zeta} &= \left[a^\dagger(\boldsymbol{p}), a^\dagger(\boldsymbol{p}')\right]_{-\zeta} = 0 \end{aligned} \tag{6.140}$$

であり，真空状態を用いて他の状態を,

$$|\boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_n\rangle = a^\dagger(\boldsymbol{p}_1)\cdots a^\dagger(\boldsymbol{p}_n)|\mathrm{vac}\rangle \tag{6.141}$$

により作ることができる.

位置の固有状態 $|\boldsymbol{x}\rangle$ を基底に用いる場合は，$\langle \boldsymbol{x}|\boldsymbol{x}'\rangle = \delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')$ より,

$$\left[a(\boldsymbol{x}), a^\dagger(\boldsymbol{x}')\right]_{-\zeta} = \delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'), \tag{6.142}$$

$$|\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle = a^\dagger(\boldsymbol{x}_1)\cdots a^\dagger(\boldsymbol{x}_n)|\mathrm{vac}\rangle \tag{6.143}$$

となる．水素原子のエネルギーの固有状態 $|nlm\rangle$ を基底に用いるのであれば，$\left[a(nlm), a^\dagger(n'l'm')\right]_{-\zeta} = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$ であり，他も同様である.

基底を変更したとき，生成消滅演算子はどのように変わるだろうか？

$$|\chi\rangle = \alpha|\psi\rangle + \beta|\varphi\rangle \tag{6.144}$$

のとき，

$$a^\dagger(\chi) = \alpha a^\dagger(\psi) + \beta a^\dagger(\varphi),$$
$$a(\chi) = \alpha^* a(\psi) + \beta^* a(\varphi) \tag{6.145}$$

であることに注意すれば，この問いには容易に答えられる．この式は，生成演算子は「ケット」のように変換し，消滅演算子は「ブラ」のように変換することを意味している（というのは $\langle\chi| = \alpha^*\langle\psi| + \beta^*\langle\varphi|$ だからである）．式 (6.145) は容易に無限級数や積分に一般化できる．ここで，例えば，座標表示から運動量表示へ変換を行うと，

$$|\boldsymbol{p}\rangle = \int d^3\boldsymbol{x}\, |\boldsymbol{x}\rangle\langle\boldsymbol{x}|\boldsymbol{p}\rangle = \int d^3\boldsymbol{x}\, |\boldsymbol{x}\rangle e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}},$$
$$|\boldsymbol{x}\rangle = \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3}|\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}|\boldsymbol{x}\rangle = \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3}|\boldsymbol{p}\rangle e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}} \tag{6.146}$$

なので，生成演算子は，

$$a^\dagger(\boldsymbol{p}) = \int d^3\boldsymbol{x}\, a^\dagger(\boldsymbol{x}) e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}},$$
$$a^\dagger(\boldsymbol{x}) = \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} a^\dagger(\boldsymbol{p}) e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}} \tag{6.147}$$

の関係で結ばれている．消滅演算子 $a(\boldsymbol{p})$ と $a(\boldsymbol{x})$ の関係についても，単に式 (6.147) のエルミート共役をとればよい．他の任意の基底への変更についても，同様な方法で進めることができる．

練習問題　状態 $|\alpha\rangle$ を完全正規直交系，これらの状態の「波動関数」を $\langle\boldsymbol{x}|\alpha\rangle = u_\alpha(\boldsymbol{x})$ とする．このとき，$a^\dagger(\boldsymbol{x})$, $a(\boldsymbol{x})$ を，$a_\alpha^\dagger$, a_α を用いて表せ．逆の関係も求めよ．

6.8　ハミルトニアンと他の演算子

6.7 節において，多数のボース粒子，あるいは，フェルミ粒子を含む系を記述する方法を展開し，粒子の状態に対する生成消滅演算子を定義した．ここで，これらの演算子が単に状態を生成消滅させるだけでなく，他の用途も持っていることを示そう．

$A^{(1)}$ を1粒子状態だけに作用する演算子とする.「粒子全てにわたる $A^{(1)}$ の和」を表す演算子 A, すなわち, 任意の n 粒子状態

$$|\psi\rangle = |\psi_1, \ldots, \psi_n\rangle = |\psi_1\rangle \times \cdots \times |\psi_n\rangle \tag{6.148}$$

に対し,

$$A|\psi\rangle = A^{(1)}|\psi_1\rangle \times |\psi_2\rangle \times \cdots \times |\psi_n\rangle + |\psi_1\rangle \times A^{(1)}|\psi_2\rangle \times \cdots \times |\psi_n\rangle \\ + \cdots + |\psi_1\rangle \times |\psi_2\rangle \times \cdots \times A^{(1)}|\psi_n\rangle \tag{6.149}$$

を満たすような演算子 A を求めよう. これが何を意味するか理解するために, 各 $|\psi_i\rangle$ が固有値 a_i を持つ $A^{(1)}$ の固有状態とする. このとき, 式 (6.149) は,

$$A|\psi\rangle = (a_1 + \cdots + a_n)|\psi\rangle \tag{6.150}$$

であることを示している. 例えば $A^{(1)}$ が1粒子ハミルトニアンであれば, A は全エネルギーの演算子である（この節の最後に考える相互作用は無視している）. $A^{(1)}$ が1粒子に対する運動量演算子なら, A は全運動量演算子であり, また $A^{(1)} = 1^{(1)}$（1粒子状態に対する単位演算子）なら, $A = N$ で「粒子数演算子」となる.

このような演算子 A は容易に求めることができる. 最初に $A^{(1)} = |\alpha\rangle\langle\beta|$ という特別な場合について求めてみよう. このとき式 (6.149) は,

$$A|\psi\rangle = \langle\beta|\psi_1\rangle|\alpha, \psi_2, \ldots, \psi_n\rangle + \langle\beta|\psi_2\rangle|\psi_1, \alpha, \ldots, \psi_n\rangle \\ + \cdots + \langle\beta|\psi_n\rangle|\psi_1, \psi_2, \ldots, \alpha\rangle \tag{6.151}$$

となる. ここで式 (6.131) を見返して, $\varphi_2 = \alpha$, $\varphi_1 = \beta$ のとき,

$$a^\dagger(\alpha)a(\beta)|\psi\rangle = \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1}\langle\beta|\psi_k\rangle|\alpha, \psi_1, \ldots [\psi_k\text{欠}] \ldots, \psi_n\rangle \tag{6.152}$$

となることに注意する. 一方, n 粒子状態における対称性の性質により,

$$\zeta^{k-1}|\alpha, \psi_1, \ldots [\psi_k\text{欠}] \ldots, \psi_n\rangle = |\psi_1, \ldots, \psi_{k-1}, \alpha, \psi_{k+1}, \ldots, \psi_n\rangle$$

である. これを式 (6.152) に用い, 式 (6.151) と比較すると, $A^{(1)} = |\alpha\rangle\langle\beta|$ のとき,

$$A = a^\dagger(\alpha)a(\beta) \tag{6.153}$$

と求められる．式 (6.153) は，ただちに，任意の1粒子演算子 $A^{(1)}$ に一般化できる．1粒子状態 $|\alpha\rangle$ を任意の基底に選び，

$$A^{(1)} = \sum_{\alpha\beta} |\alpha\rangle\langle\alpha|A^{(1)}|\beta\rangle\langle\beta| = \sum_{\alpha\beta} A^{(1)}_{\alpha\beta}|\alpha\rangle\langle\beta| \tag{6.154}$$

と書けば，式 (6.153) と線形性から，

$$A = \sum_{\alpha\beta} A^{(1)}_{\alpha\beta} a^\dagger(\alpha)a(\beta) \tag{6.155}$$

となる．

最初の例として $A^{(1)} = 1^{(1)}$ を考えると，$A = N$ は粒子数演算子である．いくつかの基底を用いれば，

$$\begin{aligned} 1^{(1)} &= \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \\ &= \int d^3\boldsymbol{x}\, |\boldsymbol{x}\rangle\langle\boldsymbol{x}| \\ &= \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} |\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}| \end{aligned} \tag{6.156}$$

なので，これからただちに，

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\alpha} a^\dagger_\alpha a_\alpha \\ &= \int d^3\boldsymbol{x}\, a^\dagger(\boldsymbol{x})a(\boldsymbol{x}) \\ &= \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} a^\dagger(\boldsymbol{p})a(\boldsymbol{p}) \end{aligned} \tag{6.157}$$

と書ける．次に運動量演算子を考えよう．

$$\begin{aligned} \boldsymbol{P}^{(1)} &= \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}| \\ &= \int d^3\boldsymbol{x}\, |\boldsymbol{x}\rangle \frac{1}{i}\nabla\langle\boldsymbol{x}| \end{aligned} \tag{6.158}$$

なので，全運動量演算子として，

$$\boldsymbol{P} = \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} \boldsymbol{p} a^\dagger(\boldsymbol{p})a(\boldsymbol{p})$$

$$= \int d^3\boldsymbol{x}\, a^\dagger(\boldsymbol{x}) \frac{1}{i} \nabla a(\boldsymbol{x}) \tag{6.159}$$

を得る（$\boldsymbol{P}$ に対する最初の表式を，別の表式である式 (6.100) と比較せよ）.

最後に 1 粒子ハミルトニアン

$$H^{(1)} = \frac{P^2}{2m} + V(\boldsymbol{x}) \tag{6.160}$$

を考えよう．$\boldsymbol{x}$ は位置演算子である．座標表示では，

$$\langle \boldsymbol{x}|H^{(1)}|\boldsymbol{x}'\rangle = -\frac{1}{2m}\nabla^2\delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') + V(\boldsymbol{x})\delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') \tag{6.161}$$

より，

$$\begin{aligned} H &= \int d^3\boldsymbol{x} \int d^3\boldsymbol{x}' a^\dagger(\boldsymbol{x}) \left[-\frac{1}{2m}\nabla^2\delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') + V(\boldsymbol{x})\delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') \right] a(\boldsymbol{x}') \\ &= \int d^3\boldsymbol{x}\, a^\dagger(\boldsymbol{x}) \left[-\frac{1}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{x}) \right] a(\boldsymbol{x}) \end{aligned} \tag{6.162}$$

となる．運動量表示では，

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{p}|H^{(1)}|\boldsymbol{p}'\rangle &= \frac{p^2}{2m}(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') + \int d^3\boldsymbol{x}\, e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}} V(\boldsymbol{x}) e^{i\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{x}} \\ &= \frac{p^2}{2m}(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') + \tilde{V}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') \end{aligned} \tag{6.163}$$

である[10]．ここで，

$$\tilde{V}(\boldsymbol{q}) = \int d^3\boldsymbol{x}\, V(\boldsymbol{x}) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x}} \tag{6.164}$$

とした．したがって，

$$\begin{aligned} H &= \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} \frac{p^2}{2m} a^\dagger(\boldsymbol{p}) a(\boldsymbol{p}) + \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\boldsymbol{p}'}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') a^\dagger(\boldsymbol{p}) a(\boldsymbol{p}') \\ &= \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} \frac{p^2}{2m} a^\dagger(\boldsymbol{p}) a(\boldsymbol{p}) + \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\boldsymbol{q}}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\boldsymbol{q}) a^\dagger(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{q}) a(\boldsymbol{p}) \end{aligned} \tag{6.165}$$

---

10 ［原注］第 2 項は，

$$V(\boldsymbol{X}) = \int d^3\boldsymbol{x}\, V(\boldsymbol{x})|\boldsymbol{x}\rangle\langle\boldsymbol{x}| = \int d^3\boldsymbol{x}\, |\boldsymbol{x}\rangle V(\boldsymbol{x})\langle\boldsymbol{x}|$$

に注意し，状態 $\langle\boldsymbol{p}|$ と $|\boldsymbol{p}'\rangle$ ではさむことで得られる．
［訳注］$\boldsymbol{X}$ は位置演算子．

となる．$\tilde{V}(\boldsymbol{q})a^\dagger(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{q})a(\boldsymbol{p})$ の項は，確率振幅 $\tilde{V}(\boldsymbol{q})$ で運動量 $\boldsymbol{p}$ の粒子を消滅させて，運動量 $\boldsymbol{p}+\boldsymbol{q}$ の粒子を生成する過程を表す．$H^{(1)}$ の固有状態 $|\alpha\rangle$ を基底として用いる場合は，

$$\langle\alpha|H^{(1)}|\beta\rangle = E_\alpha\delta_{\alpha\beta} \tag{6.166}$$

より，

$$H = \sum_\alpha E_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha \tag{6.167}$$

となり，$E_\alpha = \hbar\omega_\alpha$ とすれば，これはフォノンに対して得た表式である．

H に対するこれらの表式は全て，6.7 節の終わりで説明した $a^\dagger(\boldsymbol{x})$ や $a^\dagger(\boldsymbol{p})$ などに関連した式を用いて，互いに導くことができる．しかしここで行ったように，1 粒子ハミルトニアンから直接表式を得る方が，多くの場合最も簡単である．

位置 $\boldsymbol{x}$ における粒子数密度（すなわち単位体積あたりの粒子数）は，演算子

$$\rho(\boldsymbol{x}) = a^\dagger(\boldsymbol{x})a(\boldsymbol{x}) \tag{6.168}$$

で与えられるので（1 粒子演算子 $|\boldsymbol{x}\rangle\langle\boldsymbol{x}|$ に対応する），式 (6.157) の粒子数演算子は，

$$N = \int d^3\boldsymbol{x}\,\rho(\boldsymbol{x})$$

と表され，また，式 (6.162) のポテンシャルエネルギーの項は，

$$V = \int d^3\boldsymbol{x}\,V(\boldsymbol{x})\rho(\boldsymbol{x})$$

と書くことができる．この最後の式は，粒子数密度を重みとするポテンシャルエネルギーの積分を表している．

これまで,（場合によっては）個々の粒子に外部ポテンシャルが作用することはあっても，2 粒子間には相互作用がない**独立**粒子系を考えてきた．今度はこれに加え，位置 $\boldsymbol{x}_i$, $\boldsymbol{x}_j$ にある任意の 2 粒子間に,（「2 体」の力の原因となる）ポテンシャル $V^{(2)}(\boldsymbol{x}_i,\boldsymbol{x}_j)$ が存在するとしよう．$V^{(2)}(\boldsymbol{x}_i,\boldsymbol{x}_j) = V^{(2)}(\boldsymbol{x}_j,\boldsymbol{x}_i)$ とする．2 粒子状態に作用する演算子は，

$$V^{(2)} = \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{x}\int d^3\boldsymbol{y}\,|\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}\rangle V^{(2)}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y})\langle\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}| \tag{6.169}$$

となる．これは，上式を2粒子状態 $|\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2\rangle$ に作用させることで確かめられる．ここで，

$$V|\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle = \sum_{i<j} V^{(2)}(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{x}_j)|\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V^{(2)}(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{x}_j)|\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle \tag{6.170}$$

となるような，全多粒子空間に作用する演算子 V を求めよう．式 (6.169) において，$a^\dagger(\boldsymbol{x})a^\dagger(\boldsymbol{y})$ が状態 $|\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}\rangle$ を生成し，$a(\boldsymbol{y})a(\boldsymbol{x})$ が状態 $|\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}\rangle$ を消滅させることに注意すれば，

$$V = \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{x}\int d^3\boldsymbol{y}\, a^\dagger(\boldsymbol{x})a^\dagger(\boldsymbol{y})V^{(2)}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y})a(\boldsymbol{y})a(\boldsymbol{x}) \tag{6.171}$$

であると推測できる．実際これは正しく，V を $|\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle$ に作用させることで確かめることができる．式 (6.127) を2度用いて，

$$\begin{aligned}
&a(\boldsymbol{y})a(\boldsymbol{x})|\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle \\
&\quad = a(\boldsymbol{y})\sum_{k=1}^{n}\zeta^{k-1}\delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_k)|\boldsymbol{x}_1, \ldots [\boldsymbol{x}_k\text{欠}] \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle \\
&\quad = \sum_{k=1}^{n}\zeta^{k-1}\delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_k)\sum_{\substack{j=1\\ j\neq k}}^{n}\eta_{jk}\delta^3(\boldsymbol{y}-\boldsymbol{x}_j)|\boldsymbol{x}_1, \ldots [\boldsymbol{x}_k, \boldsymbol{x}_j\text{欠}] \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle
\end{aligned}$$

を得る．ここで，

$$\eta_{jk} = \begin{cases} \zeta^{j-1} & (j<k\text{ のとき}) \\ \zeta^{j} & (j>k\text{ のとき}) \end{cases}$$

であり，したがって，

$$\begin{aligned}
&a^\dagger(\boldsymbol{x})a^\dagger(\boldsymbol{y})a(\boldsymbol{y})a(\boldsymbol{x})|\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle \\
&\quad = \sum_{j\neq k}\zeta^{k-1}\eta_{jk}\delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_k)\delta^3(\boldsymbol{y}-\boldsymbol{x}_j)|\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{x}_1, \ldots [\boldsymbol{x}_k, \boldsymbol{x}_j\text{欠}] \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle \\
&\quad = \sum_{j\neq k}\zeta^{k-1}\eta_{jk}\delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_k)\delta^3(\boldsymbol{y}-\boldsymbol{x}_j)|\boldsymbol{x}_k, \boldsymbol{x}_j, \boldsymbol{x}_1, \ldots [\boldsymbol{x}_k, \boldsymbol{x}_j\text{欠}] \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle
\end{aligned}$$

$$= \sum_{j \neq k} \delta^3(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_k)\delta^3(\boldsymbol{y} - \boldsymbol{x}_j)|\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_n\rangle$$

となる．$\frac{1}{2}V^{(2)}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y})$ を掛け，$\boldsymbol{x}$ と $\boldsymbol{y}$ について積分すると，式 (6.171) で与えられる V が確かに式 (6.170) を満たすことが分かる．

式 (6.168) とそれに関する注意を考慮すると，相互作用は粒子数密度演算子を用いて，

$$V' = \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{x} \int d^3\boldsymbol{y}\, V^{(2)}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y})\rho(\boldsymbol{x})\rho(\boldsymbol{y}) \tag{6.172}$$

としても記述できると考えるかもしれない．しかし，V' は，V とは少し異なっている．この違いを見るために，

$$\begin{aligned}
\rho(\boldsymbol{x})\rho(\boldsymbol{y}) &= a^\dagger(\boldsymbol{x})a(\boldsymbol{x})a^\dagger(\boldsymbol{y})a(\boldsymbol{y}) \\
&= \zeta a^\dagger(\boldsymbol{x})a^\dagger(\boldsymbol{y})a(\boldsymbol{x})a(\boldsymbol{y}) + \delta^3(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{y})a^\dagger(\boldsymbol{x})a(\boldsymbol{y}) \\
&= a^\dagger(\boldsymbol{x})a^\dagger(\boldsymbol{y})a(\boldsymbol{y})a(\boldsymbol{x}) + \delta^3(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{y})a^\dagger(\boldsymbol{x})a(\boldsymbol{y})
\end{aligned}$$

と書くと，

$$V' = V + \frac{1}{2}\int d^3\boldsymbol{x}\, V^{(2)}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x})\rho(\boldsymbol{x}) \tag{6.173}$$

となるように，V' は余分な項を含んでいる．この項は，1 粒子だけが存在するときにも寄与がある，自己エネルギーと解釈される．真の相互作用 V は，2 つ以上粒子がなければゼロである．任意の自己エネルギーは，（それが自然界に存在するとして）式 (6.162) のハミルトニアンに含めることができるので，真の相互作用だけを考える．また，多くのポテンシャル（例えばクーロン (Coulomb)・ポテンシャル）に対し，V' は無限大になり，真のエネルギーと考えられるものではない．

$$V^{(2)}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}) = V(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{y}) = V(\boldsymbol{y} - \boldsymbol{x}) \tag{6.174}$$

とするとき，式 (6.171), (6.147) を用いて V を運動量表示で表すと，

$$V = \frac{1}{2}\int \frac{d^3\boldsymbol{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\boldsymbol{p}'}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\boldsymbol{q})a^\dagger(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{q})a^\dagger(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{q})a(\boldsymbol{p}')a(\boldsymbol{p}) \tag{6.175}$$

に到達する．ここで $\tilde{V}(\boldsymbol{q})$ は式 (6.164) で定義されている（式 (6.175) を証

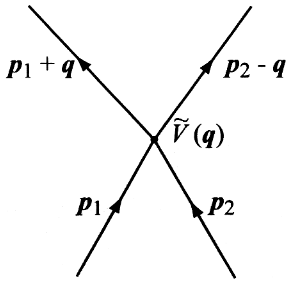


図 6.1　演算子 V は，運動量 $\boldsymbol{q}$ を一方の粒子に与え，他方の粒子から奪う．

明する際，$V(\boldsymbol{x}) = V(-\boldsymbol{x})$ より $\tilde{V}(\boldsymbol{q}) = \tilde{V}(-\boldsymbol{q})$ となることを用いた）．

$$V|\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2\rangle = \int \frac{d^3\boldsymbol{q}}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\boldsymbol{q})|\boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}_2 - \boldsymbol{q}\rangle$$

となることに注意しよう．この式は，V が，確率振幅 $\tilde{V}(\boldsymbol{q})$ で，一方の粒子に運動量 $\boldsymbol{q}$ を与え，他方の粒子から奪うことをいっている．この過程を，図 6.1 のダイアグラムにより示す．式 (6.174) は，相互作用が並進移動の下で不変であることを示しているので，予想どおり全運動量が保存される．

ここで述べたハミルトニアンおよび相互作用は全て，全粒子数を保存する（6.5 節末の練習問題）．

6.9　フェルミ粒子系の基底状態

この節ではフェルミ粒子について考える．そのため 6.7 節および 6.8 節の結果を $\zeta = -1$ として適用する．1 粒子ハミルトニアン $H^{(1)}$ の固有状態と固有値が分かっているとして，それを，

$$H^{(1)}|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle \quad (\alpha = 1, 2, 3, \ldots) \tag{6.176}$$

とする．相互作用を無視すると，多粒子ハミルトニアンとして，

$$H = \sum_\alpha E_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha \tag{6.177}$$

を得る．全ての状態は，真空状態に生成演算子を作用させて，

$$|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle = a_{\alpha_1}^\dagger \cdots a_{\alpha_n}^\dagger |\mathrm{vac}\rangle \tag{6.178}$$

のように作られる（α_i が全て異ならないかぎり，両辺はゼロとなる）．

式 (6.178) のように，真空状態を基準として全ての状態を表すのは，多くの場合使いにくいものとなる．実際は，ある「基底」状態から，数個の粒子が加わったり除かれたりした分だけ異なっている状態を考えるのである．G 個の粒子が存在するとしよう．エネルギー準位が，

$$E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \cdots$$

のように並んでいるとすると，最低エネルギー状態は，

$$|\mathrm{gnd}\rangle = |1, \ldots, G\rangle = a_1^\dagger \cdots a_G^\dagger |\mathrm{vac}\rangle \tag{6.179}$$

であり，これを**基底状態** (ground state) と呼ぶ．そのエネルギーは，

$$E_{\mathrm{gnd}} = E_1 + \cdots + E_G \tag{6.180}$$

である．その他の G 粒子状態は，1 から G までのいくつかの準位が空いていて，G よりも高いいくつかの準位が占められている状態である．基準として $|\mathrm{gnd}\rangle$ を用い，1 から G までの準位における粒子の消滅を「ホール」の生成とみなすと都合がよい．$G+1, G+2, \ldots$ の準位を占める粒子は，依然として「粒子」と呼ぶ．粒子が準位 α から準位 β に励起したとき $(\alpha \leq G < \beta)$，エネルギー E_β の粒子に加えて，エネルギー $-E_\alpha$ のホールが生成された，という．

ホールの概念は数学的に以下のように定式化できる．$\alpha \leq G$ に対し，

$$b_\alpha = a_\alpha^\dagger \tag{6.181}$$

と定義する．式 (6.139) の反交換関係から，$\alpha, \alpha' > G$ および $\beta, \beta' \leq G$ に対し，

$$\begin{aligned}
&\left[a_\alpha, a_{\alpha'}\right]_+ = \left[a_\alpha, b_\beta\right]_+ = \left[b_\beta, b_{\beta'}\right]_+ = 0, \\
&\left[a_\alpha, a_{\alpha'}^\dagger\right]_+ = \delta_{\alpha\alpha'}, \qquad \left[b_\beta, b_{\beta'}^\dagger\right]_+ = \delta_{\beta\beta'}, \\
&\left[a_\alpha, b_\beta^\dagger\right]_+ = 0
\end{aligned} \tag{6.182}$$

となることから分かるように，$a_\alpha^\dagger$ $(\alpha > G)$ および $b_\alpha^\dagger$ $(\alpha \le G)$ は生成演算子のように振る舞う．状態は，

$$|\alpha_1, \ldots, \alpha_m, \beta_1, \ldots, \beta_n, \mathrm{gnd}\rangle \equiv a_{\alpha_1}^\dagger \cdots a_{\alpha_m}^\dagger b_{\beta_1}^\dagger \cdots b_{\beta_n}^\dagger |\mathrm{gnd}\rangle \tag{6.183}$$

の形で表すことができ $(\alpha_i > G,\ \beta_i \le G)$，この状態を m 粒子 n ホール状態と呼ぼう．基底状態は真空状態のように振る舞い，

$$a_\alpha |\mathrm{gnd}\rangle = b_\beta |\mathrm{gnd}\rangle = 0 \tag{6.184}$$

となる．

式 (6.177) のハミルトニアンは，

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha + \sum_{\alpha \le G} E_\alpha b_\alpha b_\alpha^\dagger \\ &= \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha + \sum_{\alpha \le G} E_\alpha \left(-b_\alpha^\dagger b_\alpha + 1\right) \\ &= E_{\mathrm{gnd}} + \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha - \sum_{\alpha \le G} E_\alpha b_\alpha^\dagger b_\alpha \end{aligned} \tag{6.185}$$

の形に書けるので，状態 α のホールのエネルギーは $-E_\alpha$ である．つまりホールを生成するためには，エネルギー $-E_\alpha$ を要する．粒子数演算子は，

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\alpha} a_\alpha^\dagger a_\alpha \\ &= \sum_{\alpha > G} a_\alpha^\dagger a_\alpha + \sum_{\alpha \le G} \left(-b_\alpha^\dagger b_\alpha + 1\right) \\ &= G + \sum_{\alpha > G} a_\alpha^\dagger a_\alpha - \sum_{\alpha \le G} b_\alpha^\dagger b_\alpha \end{aligned} \tag{6.186}$$

なので，ホールは -1 と数えなければならない．基底状態にはない粒子とホールの数（すなわち式 (6.183) における $m+n$）は，演算子

$$N' = \sum_{\alpha > G} a_\alpha^\dagger a_\alpha + \sum_{\alpha \le G} b_\alpha^\dagger b_\alpha \tag{6.187}$$

で与えられ，ホールを $+1$ と数え，基底状態の粒子数はゼロとなる．

いま，外部ポテンシャル

$$U = \sum_{\alpha\beta} U^{(1)}_{\alpha\beta} a^\dagger_\alpha a_\beta \tag{6.188}$$

の形で系に摂動を加えたとする．ここで 1 粒子ポテンシャル $U^{(1)}_{\alpha\beta}$ は非対角形でもよいとすると，

$$\begin{aligned} U = &\sum_{\substack{\alpha>G \\ \beta>G}} U^{(1)}_{\alpha\beta} a^\dagger_\alpha a_\beta + \sum_{\substack{\alpha>G \\ \beta\le G}} U^{(1)}_{\alpha\beta} a^\dagger_\alpha b^\dagger_\beta \\ &+ \sum_{\substack{\alpha\le G \\ \beta>G}} U^{(1)}_{\alpha\beta} b_\alpha a_\beta - \sum_{\substack{\alpha\le G \\ \beta\le G}} U^{(1)}_{\alpha\beta} b^\dagger_\beta b_\alpha + \sum_{\alpha\le G} U^{(1)}_{\alpha\alpha} \end{aligned} \tag{6.189}$$

となる．この式の第 1 項と第 4 項は，それぞれ粒子とホールのエネルギーの変化を与え，第 5 項は基底状態のエネルギーの変化を与える．第 2 項は粒子–ホール対を生成し，第 3 項はそれらを消滅させる．式 (6.186) で与えられる N は保存するが，式 (6.187) で定義される N' は保存しないことに注意しよう．

さらに，6.8 節で述べた，2 体ポテンシャル

$$V = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\delta} a^\dagger_\alpha a^\dagger_\beta a_\delta a_\gamma \tag{6.190}$$

の形をした相互作用が存在するとしよう．式 (6.189) のように，V を a_α $(\alpha > G)$ と b_α $(\alpha \le G)$ で表し，式 (6.182) の反交換関係を用いて，項ごとに，全ての生成演算子が消滅演算子の左側にくるように書く．このような項を「ノーマル積」と呼ぶ．結果は，4 つの演算子を含む多くの項と，U に繰り込めるか，$E_{\rm gnd}$ に加えることのできる項の和となる．

6.10 フォノン–電子系のハミルトニアン

ここで，生成消滅演算子形式の応用として，結晶における電子と格子振動の相互作用について考えよう．大概の条件において金属の電気伝導度が有限なのは，(結晶中の不純物や格子欠陥の存在とともに) この相互作用に起因する (そうでなければ，金属のバンド理論により，いったん電子が非占有バン

ドに遷移すれば妨げられることなく移動できることから，結果的に無限大の電気伝導度が予測される）．どのようにハミルトニアンが導かれ，生成消滅演算子を用いて書かれるのかを示そう．

振動のない格子中での電子から始めよう．$\boldsymbol{N} = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$ (n_1, n_2, n_3 は整数）により原子核の位置を記述する．格子中で電子が感じるポテンシャル $V(\boldsymbol{x})$ は，周期的で，

$$V_1(\boldsymbol{x}) = \sum_{\boldsymbol{N}} V_0(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{N}) \tag{6.191}$$

の形をしている．格子中の独立な電子 (electron) からなる系のハミルトニアンは，6.8 節から，

$$H_{\rm el} = \int d^3\boldsymbol{x}\, a^\dagger(\boldsymbol{x}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_1(\boldsymbol{x}) \right] a(\boldsymbol{x}) \tag{6.192}$$

で与えられる．ここで，問題のうちこの部分がすでに解かれており，1 粒子の固有状態 $|\alpha\rangle$ と固有値 E_α が分かっているとする．$\langle \boldsymbol{x}|\alpha\rangle$ を $\varphi_\alpha(\boldsymbol{x})$ で表すと，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_1(\boldsymbol{x}) \right] \varphi_\alpha(\boldsymbol{x}) = E_\alpha \varphi_\alpha(\boldsymbol{x}) \tag{6.193}$$

を得るので，電子のハミルトニアンは，

$$H_{\rm el} = \sum_\alpha E_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha \tag{6.194}$$

と表すことができる．

$$|\boldsymbol{x}\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|\boldsymbol{x}\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{x})$$

より，

$$a^\dagger(\boldsymbol{x}) = \sum_\alpha a_\alpha^\dagger \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{x}) \tag{6.195}$$

であり，同様に，

$$a_\alpha^\dagger = \int d^3\boldsymbol{x}\, a^\dagger(\boldsymbol{x}) \varphi_\alpha(\boldsymbol{x}) \tag{6.196}$$

である．消滅演算子の関係を得るには，単に式 (6.195), (6.196) のエルミート共役をとればよい．

6.9 節のように，本来占有されている基底状態（「電子の海」と呼ぶ）を基準にして全ての状態を表すと，6.9 節の表記で，

$$H_{\mathrm{el}} = E_{\mathrm{gnd}} + \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha - \sum_{\alpha \le G} E_\alpha b_\alpha^\dagger b_\alpha \tag{6.197}$$

となる．以下では基底状態のエネルギーを無視する．このとき，電子のハミルトニアンは，

$$H'_{\mathrm{el}} = \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha - \sum_{\alpha \le G} E_\alpha b_\alpha^\dagger b_\alpha \tag{6.198}$$

となる．電子とホールの演算子を用いれば，式 (6.195) およびそのエルミート共役は，

$$\begin{aligned} a^\dagger(\boldsymbol{x}) &= \sum_{\alpha > G} a_\alpha^\dagger \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{x}) + \sum_{\alpha \le G} b_\alpha \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{x}), \\ a(\boldsymbol{x}) &= \sum_{\alpha > G} a_\alpha \varphi_\alpha(\boldsymbol{x}) + \sum_{\alpha \le G} b_\alpha^\dagger \varphi_\alpha(\boldsymbol{x}) \end{aligned} \tag{6.199}$$

となる．次に格子振動を考えよう．各 $\boldsymbol{N}$ に対し，$\boldsymbol{Z_N}$ を，その平衡位置 $\boldsymbol{N}$ からの原子核の変位とする．$\boldsymbol{Z_N}$ は調和振動子系の座標の組を作る．基準モードを求め，系を量子化する手順は，フーリエ変換が，範囲が制限されたフォノンの「運動量」$\boldsymbol{k}$ のフーリエ級数になることを除けば，6.6 節の場の量子化と同様である．基準座標 $q_{\boldsymbol{k},a}$ は，$\boldsymbol{Z_N}$ と次の形の式

$$\begin{aligned} \frac{q_{\boldsymbol{k},a}}{\sqrt{V}} &= \sum_{\boldsymbol{N}} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{N}} \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},a}^* \cdot \boldsymbol{Z_N}, \\ \boldsymbol{Z_N} &= \int_K \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^{3} \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},a} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{N}} \frac{q_{\boldsymbol{k},a}}{\sqrt{V}} \end{aligned} \tag{6.200}$$

で結ばれている（簡単のため，結晶の単位格子あたり 1 個の原子の場合のように “a” は 1 から 3 の値をとると仮定する）．ここで，積分範囲は $K = \{\boldsymbol{k} | -\pi \le \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_i \le \pi;\ i = 1,2,3\}$ であり，$V = |\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2 \cdot \boldsymbol{a}_3|$ は結晶の単位格子の体積（$\boldsymbol{a}_i$ が格子の周期を記述するベクトルであることを思い出そう），$\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},a}$ $(a = 1,2,3)$ は，モード $(\boldsymbol{k}, a)$ が基準モードになるように選んだときの，各 $\boldsymbol{k}$ に対する 3 次元空間の正規直交基底 $(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},a}^* \cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},b} = \delta_{ab})$ である．

読者は練習問題として，式 (6.200) の 2 式が互いに矛盾しないことをチェッ

クしてみること．関係

$$V\int_K \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{N}-\boldsymbol{N}')} = \delta_{\boldsymbol{N}\boldsymbol{N}'}$$

を用いると便利であり，$r_i = \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_i$ と変数変換すると，最も容易に確かめられる．$\boldsymbol{N}-\boldsymbol{N}'$ は，整数 m_i を用いて，

$$\sum_{i=1}^{3} m_i \boldsymbol{a}_i$$

と書けるので，$\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{N}-\boldsymbol{N}') = \boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}$ より，変換のヤコビアンは，

$$\left\|\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\partial \boldsymbol{r}}\right\| = \frac{1}{\left\|\frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial \boldsymbol{k}}\right\|} = \frac{1}{V}$$

である．式 (6.200) は，式 (1.28), (1.29) の特別な場合であり，表記は下記のように対応している．

第 1 章	第 6 章
$Q_r(\boldsymbol{k})$	$q_{\boldsymbol{k},a}/\sqrt{V}$
$a^r_\alpha(\boldsymbol{k})$	$\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},a}$ の α 成分
$Z_{\alpha,\boldsymbol{N}}$	$\boldsymbol{Z}_{\boldsymbol{N}}$ の α 成分
V/η	V

式 (6.200) で用いられている規格化の習慣は都合がよい．というのは，結晶が連続体に近づく極限（すなわち $\boldsymbol{a}_i \to \boldsymbol{0}$）で，積分範囲 K は全運動量空間になり，$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{N}$ とすると，

$$V\sum_{\boldsymbol{N}} \to \int d^3\boldsymbol{x}, \qquad \frac{1}{V}\delta_{\boldsymbol{N}\boldsymbol{N}'} \to \delta^3(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') \tag{6.201}$$

となるからである．このようにして，場 $\varphi(\boldsymbol{x})$ に対する 6.6 節の規格化を得た．ここで，

$$\sqrt{M/V}\,\boldsymbol{Z}_{\boldsymbol{N}} \to \varphi(\boldsymbol{x})$$

であり，M は振動している原子の質量である．

6.6 節の手順に従えば，生成消滅演算子を用いた $\boldsymbol{Z}_{\boldsymbol{N}}$ の表式

$$\boldsymbol{Z}_{\boldsymbol{N}} = \int_K \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \sqrt{\frac{\hbar V}{2M\omega(\boldsymbol{k},a)}}$$

$$\times\left[A(\boldsymbol{k},a)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{N}}\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},a}+A^\dagger(\boldsymbol{k},a)e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{N}}\boldsymbol{e}^*_{\boldsymbol{k},a}\right] \tag{6.202}$$

を得る．ここで，

$$\left[A(\boldsymbol{k},a),A^\dagger(\boldsymbol{k}',a')\right]=(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\delta_{aa'} \tag{6.203}$$

であり，$\omega(\boldsymbol{k},a)$ は対応するモードの角周波数である．振動子 (oscillator) 系のハミルトニアンは,（定数項を除いて）

$$H_{\text{osc}}=\int_K\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\sum_a\hbar\omega(\boldsymbol{k},a)A^\dagger(\boldsymbol{k},a)A(\boldsymbol{k},a) \tag{6.204}$$

である（電子の生成消滅演算子との混同を避けるために，フォノン演算子として A を用いた[11]）．

電子とフォノン（格子振動の状態）のハミルトニアンが書き下せたので，今度はそれらの間の相互作用に移ろう．乱れのない格子中での電子のポテンシャルエネルギーは，式 (6.191) で与えられた．$\boldsymbol{N}$ における原子核が $\boldsymbol{Z_N}$ だけ変位しているとき，ポテンシャルエネルギーは，

$$V_1(\boldsymbol{x})+\Delta V_1(\boldsymbol{x})=\sum_{\boldsymbol{N}}V_0(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{N}-\boldsymbol{Z_N}) \tag{6.205}$$

に変わる．ここで，結晶中の各原子は剛体のように変位しているとした．このとき，ポテンシャル V_0 は単に原子核の位置が $\boldsymbol{Z_N}$ だけずれたものになる（実際は，原子核のまわりの全ての電子殻が同じだけ変位しているわけではないので，ポテンシャルは変位するだけでなく，その形も変える．しかしここではこのことを無視する）．ポテンシャル $V_1(\boldsymbol{x})$ はすでに H_{el} に組み込まれており，

$$V_0(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{N}-\boldsymbol{Z_N})\approx V_0(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{N})-\boldsymbol{Z_N}\cdot\nabla V_0(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{N})$$

と書くと，相互作用エネルギー（すなわち格子の変位により系に加わったエネルギー）として，

$$\Delta V_1(\boldsymbol{x})=-\sum_{\boldsymbol{N}}\boldsymbol{Z_N}\cdot\nabla V_0(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{N}) \tag{6.206}$$

---

11 ［原注］$A^\dagger(\boldsymbol{k},a)$ は（それが生成する状態と同じく），運動量表示での他の粒子に関する演算子と同じように，(長さ)$^{3/2}$ の次元を持つことに注意しよう．

を得る．よって多電子系に対する相互作用 (interaction) ハミルトニアンは，

$$
\begin{aligned}
H_{\text{int}} &= \int d^3\boldsymbol{x}\, \Delta V_1(\boldsymbol{x}) a^\dagger(\boldsymbol{x}) a(\boldsymbol{x}) \\
&= \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} a^\dagger_\alpha a_\beta
\end{aligned}
\tag{6.207}
$$

で与えられる．ここで，

$$
\begin{aligned}
V_{\alpha\beta} &= \int d^3\boldsymbol{x}\, \varphi^*_\alpha(\boldsymbol{x}) \Delta V_1(\boldsymbol{x}) \varphi_\beta(\boldsymbol{x}) \\
&= -\sum_{\boldsymbol{N}} \boldsymbol{Z_N} \cdot \int d^3\boldsymbol{x}\, \varphi^*_\alpha(\boldsymbol{x}) \nabla V_0(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{N}) \varphi_\beta(\boldsymbol{x})
\end{aligned}
\tag{6.208}
$$

であり，$\boldsymbol{Z_N}$ がフォノン状態に作用する演算子なので，$V_{\alpha\beta}$ もそうである．式 (6.202) を用いて，

$$
V_{\alpha\beta} = \int_K \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \left[C_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},a) A^\dagger(\boldsymbol{k},a) + C^*_{\beta\alpha}(\boldsymbol{k},a) A(\boldsymbol{k},a) \right] \tag{6.209}
$$

を得る．ここで，

$$
\begin{aligned}
&C_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},a) \\
&= -\sqrt{\frac{\hbar V}{2M\omega(\boldsymbol{k},a)}} \boldsymbol{e}^*_{\boldsymbol{k},a} \cdot \sum_{\boldsymbol{N}} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{N}} \int d^3\boldsymbol{x}\, \varphi^*_\alpha(\boldsymbol{x}) \nabla V_0(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{N}) \varphi_\beta(\boldsymbol{x})
\end{aligned}
\tag{6.210}
$$

であり，以上から，

$$
H_{\text{int}} = \int_K \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \sum_{\alpha\beta} \left[C_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},a) A^\dagger(\boldsymbol{k},a) + C^*_{\beta\alpha}(\boldsymbol{k},a) A(\boldsymbol{k},a) \right] a^\dagger_\alpha a_\beta \tag{6.211}
$$

となる．系の全ハミルトニアンは，

$$
H = H_{\text{el}} + H_{\text{osc}} + H_{\text{int}} \tag{6.212}
$$

である．

注意　系の状態は，電子が n 個，フォノンが m 個のとき

$$
|\alpha_1, \ldots, \alpha_n; \boldsymbol{k}_1, a_1, \ldots, \boldsymbol{k}_m, a_m\rangle
$$

の形をしている．あるいはホール表記を用いれば，電子が n 個，ホールが m 個，フォノンが p 個のとき，

$$|\alpha_1, \ldots, \alpha_n; \beta_1, \ldots, \beta_m; \boldsymbol{k}_1, a_1, \ldots, \boldsymbol{k}_p, a_p\rangle$$

である．このような状態への生成演算子 $A^\dagger(\boldsymbol{k}, a)$ の作用は，

$$A^\dagger(\boldsymbol{k}, a)|\,\text{電子}; \text{ホール}; \boldsymbol{k}_1, a_1, \ldots\rangle = |\boldsymbol{k}, a, \text{電子}; \text{ホール}; \boldsymbol{k}_1, a_1, \ldots\rangle$$

のように定義できるが，これは，

$$|\,\text{電子}; \text{ホール}; \boldsymbol{k}, a, \boldsymbol{k}_1, a_1, \ldots\rangle$$

と同じである．この定義の結果，全てのフォノン演算子は，電子（およびホール）の演算子と交換する（一般に異なる粒子の生成消滅演算子は，両方がフェルミ粒子でないかぎり，常に交換すると仮定するのが習慣である．両方がフェルミ粒子の場合は，演算子が反交換すると定義すれば都合がよい．こうすれば，陽子と中性子のように，同じ粒子の異なる状態を粒子と呼ぶことにしたときにも，全てにおいて矛盾がない）．

式 (6.211) を電子とホールの演算子で書くと，

$$\begin{matrix} A^\dagger a^\dagger a & A^\dagger a^\dagger b^\dagger & A^\dagger ba & A^\dagger bb^\dagger \\ Aa^\dagger a & Aa^\dagger b^\dagger & Aba & Abb^\dagger \end{matrix}$$

の形の項を含む，4 倍も長い表式を得る．これらの項は，電子あるいはホールの，ある状態から別の状態への遷移，または，電子–ホール対の生成消滅を表しており，各過程において，フォノンは放出されたり吸収されたりする．

これまでの導出では，結晶の単位格子中に 1 個の原子だけが存在するとした．しかし，単位格子中により多く（例えば A 個）の原子があるとしても結果は同様で，最終的な結果における違いは，1 つの $\boldsymbol{k}$ に対し，より多くのフォノンモードが存在することだけである（a が 1 から $3A$ までの値をとる）．いくつかのモードは電子と「結合」しない，すなわち，電子が感じるポテンシャルに影響を及ぼさないことが分かる．これらのモードは他のものとは独立になるので，問題を単純化するために無視してもよい．そのような場合がポーラロンに関する問題であり（第 8 章），そこでは，各 $\boldsymbol{k}$ に対し 1 つのフォノ

ンモードだけが寄与する.

6.11 光子と電子の相互作用

6.10 節の結晶に光を照射するとしよう.このときハミルトニアンはどのようになるだろうか? 電子のハミルトニアン H につけ加えなければならないのは,自由電磁場に対する項 H_γ (γ は光子を意味する) と,電子と光子の相互作用に対する項 $H_{e\gamma}$ である.

自由電磁場に対する古典論的なラグランジアン密度は,

$$\begin{aligned}\mathscr{L} &= \frac{1}{2}(E^2 - c^2 B^2) \\ &= \frac{1}{2}\left[\dot{A}^2 - c^2(\nabla \times \boldsymbol{A})^2\right] \\ &= \frac{1}{2}\left[\dot{A}^2 - c^2 \sum_{i,j=1}^{3} (\nabla_i A_j \nabla_i A_j - \nabla_i A_j \nabla_j A_i)\right] \end{aligned} \tag{6.213}$$

であり,$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})$ は補助条件

$$\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0 \tag{6.214}$$

を満たす[12].ラグランジアンから導かれる運動方程式は,

$$0 = c^2\left[\nabla^2 \boldsymbol{A} - \nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{A})\right] - \ddot{\boldsymbol{A}} = c^2\left[\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right]\boldsymbol{A} \tag{6.215}$$

となる.6.6 節で述べた量子化の手続きを行うと,$\omega(\boldsymbol{k}) = c|\boldsymbol{k}| = ck$ であり,

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}) = \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2ck}} \left[C(\boldsymbol{k}, r)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} + C^\dagger(\boldsymbol{k}, r)e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\right] \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},r} \tag{6.216}$$

となる.ここで $\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},r}$ $(r = 1, 2)$ は,2 つの互いに直交する単位ベクトルであり,$\boldsymbol{k}$ とも直交している.また $C^\dagger(\boldsymbol{k}, r)$ は,運動量 $\hbar\boldsymbol{k}$,偏光方向 $\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},r}$ を持つ光子の生成演算子であり,交換関係

$$\left[C(\boldsymbol{k}, r), C^\dagger(\boldsymbol{k}', r')\right] = (2\pi)^3 \delta^3(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}')\delta_{rr'} \tag{6.217}$$

---

12 [原注] さらにスカラーポテンシャルをゼロと仮定する.ここでは「有理単位系」を用い $\varepsilon_0 = 1$ としている.このとき,$e^2/4\pi\hbar c \approx 1/137$, $\nabla \cdot \boldsymbol{E} = \rho$, $\nabla \times \boldsymbol{B} = (1/c^2)(\boldsymbol{j} + \partial \boldsymbol{E}/\partial t)$ などとなる.

を満たす．ハミルトニアンは，

$$H_\gamma = \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^{2} \hbar ck C^\dagger(\boldsymbol{k}, r) C(\boldsymbol{k}, r) \tag{6.218}$$

となる．

光子と電子の相互作用を求めるために，1 粒子ハミルトニアン

$$H_{\mathrm{el}}^{(1)} = \frac{P^2}{2m} + V_1$$

において，演算子 $\boldsymbol{P}$ を，$\boldsymbol{P} + e\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})$ でおきかえると（電子の電荷を $-e$ とする）[13]，

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{el}}^{(1)} + H_{e\gamma}^{(1)} &= \frac{(\boldsymbol{P} + e\boldsymbol{A})^2}{2m} + V_1 \\ &= H_{\mathrm{el}}^{(1)} + \frac{e}{2m}(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A} + \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}) + \frac{e^2}{2m}A^2 \end{aligned} \tag{6.219}$$

となる．

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{X}) = \int d^3\boldsymbol{x}\, \boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})|\boldsymbol{x}\rangle\langle\boldsymbol{x}| \tag{6.219$'$}$$

と書くと，

$$H_{e\gamma}^{(1)} = -\int d^3\boldsymbol{x}\, \boldsymbol{j}^{(1)}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}) + \frac{e^2}{2m}\int d^3\boldsymbol{x}\, A(\boldsymbol{x})^2|\boldsymbol{x}\rangle\langle\boldsymbol{x}| \tag{6.220}$$

を得る．ここで，

$$\begin{aligned} \boldsymbol{j}^{(1)}(\boldsymbol{x}) &= -\frac{e}{2m}\left(\boldsymbol{P}|\boldsymbol{x}\rangle\langle\boldsymbol{x}| + |\boldsymbol{x}\rangle\langle\boldsymbol{x}|\boldsymbol{P}\right) \\ &= -\frac{e\hbar}{2m} i \left[(\nabla|\boldsymbol{x}\rangle)\langle\boldsymbol{x}| - |\boldsymbol{x}\rangle(\nabla\langle\boldsymbol{x}|)\right] \end{aligned} \tag{6.221}$$

である．$\boldsymbol{j}^{(1)}(\boldsymbol{x})$ が，確率の流れの密度の演算子と電荷 $-e$ の積であることに注意しよう．任意の 1 電子状態 $|\psi\rangle$ における期待値は，

$$\langle\psi|\boldsymbol{j}^{(1)}(\boldsymbol{x})|\psi\rangle = -\frac{e\hbar}{2m} i \left[\psi(\boldsymbol{x})\nabla\psi^*(\boldsymbol{x}) - \psi^*(\boldsymbol{x})\nabla\psi(\boldsymbol{x})\right]$$

---

13 ［原注］$\boldsymbol{P}$ および $\boldsymbol{X}$ は電子の運動量および位置演算子であり，$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})$ は光子の状態に作用する．したがって，$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{X})$ は光子と電子両方に作用する（式 (6.219$'$)）．

である．式 (6.220) より，光子と，任意の数の電子系との間の相互作用に対し，

$$H_{e\gamma} = -\int d^3\boldsymbol{x}\,\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}) + \frac{e^2}{2m}\int d^3\boldsymbol{x}\,a^\dagger(\boldsymbol{x})a(\boldsymbol{x})A(\boldsymbol{x})^2 \tag{6.222}$$

を得る．ここで，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}) = -\frac{e\hbar}{2m}i\left[\left(\nabla a^\dagger(\boldsymbol{x})\right)a(\boldsymbol{x}) - a^\dagger(\boldsymbol{x})\nabla a(\boldsymbol{x})\right] \tag{6.223}$$

は，電磁場の電流密度の演算子である．

式 (6.222) において，$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})$ は，式 (6.216) で与えられるように，それ自身各 $\boldsymbol{x}$ に対する演算子である．式 (6.222) で式 (6.216) を用い，式 (6.195) を使って $a^\dagger(\boldsymbol{x})$ を $a^\dagger_\alpha$ で表せば，

$$a^\dagger_\alpha a_\beta C^\dagger(\boldsymbol{k},r),\ a^\dagger_\alpha a_\beta C(\boldsymbol{k},r),\ a^\dagger_\alpha a_\beta C(\boldsymbol{k},r)C(\boldsymbol{k}',r'),\ a^\dagger_\alpha a_\beta C(\boldsymbol{k},r)C^\dagger(\boldsymbol{k}',r')$$

などの項を含む．これらの項は，フォノンと電子の相互作用の場合と同様の意味を持つ．

式 (6.223) で定義される電磁場の電流密度は運動量表示で，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}) = -e\int\frac{d^3\boldsymbol{p}'}{(2\pi\hbar)^3}\int\frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}\frac{\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{p}}{2m}a^\dagger(\boldsymbol{p}')a(\boldsymbol{p})e^{-i(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{x}/\hbar} \tag{6.224}$$

と表せる．この表式は 6.12 節において有用になる．

6.12　ファインマン・ダイアグラム

複雑なハミルトニアンの摂動解を考える際,「ファインマン・ダイアグラム」と呼ばれるようになった図形を用いた方法が，大変便利であることが示されてきた．これらのダイアグラムは，物理的な「収支」を満たしながら全ての摂動項を追いかける道具として，また，各項の表式を書き下す際の指針としての機能を果たす（ダイアグラムは，ここでは扱わないが，相対論の場合においてその最大の威力を発揮するようになっている）．この方法がどのように機能するかを示すために，電磁場と相互作用している 1 個の自由電子のハミルトニアン

$$H = H_{\text{free}} + H_{\text{int}},$$

$$H_{\text{free}} = \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} \frac{p^2}{2m} a^\dagger(\boldsymbol{p}) a(\boldsymbol{p}) + \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^{2} ck A^\dagger(\boldsymbol{k}, r) A(\boldsymbol{k}, r), \tag{6.225}$$

$$H_{\text{int}} = -\int d^3\boldsymbol{x}\, \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}) \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}) + \frac{e^2}{2m} \int d^3\boldsymbol{x}\, a^\dagger(\boldsymbol{x}) a(\boldsymbol{x}) A(\boldsymbol{x})^2 \tag{6.226}$$

を考えよう．ここで，光子の生成演算子を $C^\dagger(\boldsymbol{k}, r)$ の代わりに $A^\dagger(\boldsymbol{k}, r)$ と書いた．

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}) = \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^{2} \sqrt{\frac{1}{2ck}} \left[A(\boldsymbol{k}, r) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} + A^\dagger(\boldsymbol{k}, r) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} \right] \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},r} \tag{6.227}$$

であり，$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})$ は，式 (6.223), (6.224) で与えられている．この節では $\hbar = 1$ とする．

$$|\boldsymbol{p}; \boldsymbol{k}_1, r_1, \ldots, \boldsymbol{k}_n, r_n\rangle \tag{6.228}$$

の形をした，1 個の電子と n 個の光子からなる状態を考える．

標準的な量子力学の手法によれば，始状態 $|\mathrm{i}\rangle$ から終状態 $|\mathrm{f}\rangle$ に遷移する確率振幅 M_{fi} は，相互作用ハミルトニアンを用いて（2 次までの範囲で），

$$(2\pi)^3 \delta^3(\boldsymbol{p}_{\mathrm{f}} - \boldsymbol{p}_{\mathrm{i}}) M_{\mathrm{fi}} = \langle \mathrm{f}|H_{\text{int}}|\mathrm{i}\rangle + \sum_n \frac{\langle \mathrm{f}|H_{\text{int}}|n\rangle\langle n|H_{\text{int}}|\mathrm{i}\rangle}{E_{\mathrm{i}} - E_n + i\varepsilon} + O(H_{\text{int}}^3) \tag{6.229}$$

と表すことができる．遷移断面積と単位時間あたりの遷移確率 R は確率振幅の絶対値の 2 乗に比例し，

$$R = \sum_{\mathrm{f}} |M_{\mathrm{fi}}|^2 (2\pi)^4 \delta^3(\boldsymbol{p}_{\mathrm{f}} - \boldsymbol{p}_{\mathrm{i}}) \delta(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}})$$

である．実際には，状態 $|\mathrm{i}\rangle$ および $|\mathrm{f}\rangle$ は，通常，式 (6.228) で与えられる形をしている．つまり，粒子が決まった運動量を持つ状態である．したがって，式 (6.226) に式 (6.227) を代入して H_{int} を $A(\boldsymbol{k}, r)$ で表し，$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x})$ に対しては式 (6.224) を用いると都合がよく，その結果は，

$$H_{\text{int}} = H_1 + H_2, \tag{6.230}$$

$$H_1 = \int \frac{d^3\boldsymbol{p}'}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \sum_r e \frac{\boldsymbol{p}' + \boldsymbol{p}}{2m} \cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},r} \frac{1}{\sqrt{2ck}}$$

$$\times \Big[(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}-\boldsymbol{k})a^\dagger(\boldsymbol{p}')a(\boldsymbol{p})A(\boldsymbol{k},r) + (2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p})a^\dagger(\boldsymbol{p}')a(\boldsymbol{p})A^\dagger(\boldsymbol{k},r)\Big], \tag{6.231}$$

$$H_2 = \int\frac{d^3\boldsymbol{p}'}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3\boldsymbol{k}'}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\sum_{r'r}\frac{e^2}{2m}\frac{1}{\sqrt{2ck'}\sqrt{2ck}}\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}',r'}\cdot\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},r}$$
$$\times\Big[(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}-\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})a^\dagger(\boldsymbol{p}')a(\boldsymbol{p})A(\boldsymbol{k}',r')A(\boldsymbol{k},r)$$
$$+(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{p}-\boldsymbol{k})a^\dagger(\boldsymbol{p}')a(\boldsymbol{p})A^\dagger(\boldsymbol{k}',r')A(\boldsymbol{k},r)$$
$$+(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p}-\boldsymbol{k}')a^\dagger(\boldsymbol{p}')a(\boldsymbol{p})A(\boldsymbol{k}',r')A^\dagger(\boldsymbol{k},r)$$
$$+(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p})a^\dagger(\boldsymbol{p}')a(\boldsymbol{p})A^\dagger(\boldsymbol{k}',r')A^\dagger(\boldsymbol{k},r)\Big] \tag{6.232}$$

となる．全運動量が保存されることに注意しよう．

式 (6.231), (6.232) の各項は，電子を直線，光子を波線で書いたダイアグラムで表される．H_1 に対するダイアグラムは図 6.2 (a) と 6.2 (b) に与えられており，各々に対する振幅は，

$$e\frac{\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{p}}{2m}\cdot\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},r}\frac{1}{\sqrt{2ck}}$$

である．また，H_2 に対するダイアグラムは図 6.3 (a) から図 6.3 (d) に示されており，各々に対する振幅は，

$$\frac{e^2}{2m}\frac{1}{\sqrt{2ck'}\sqrt{2ck}}\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}',r'}\cdot\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k},r}$$

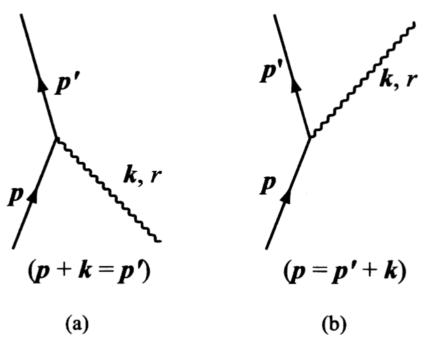


図 6.2 H_1 に対するファインマン・ダイアグラム．

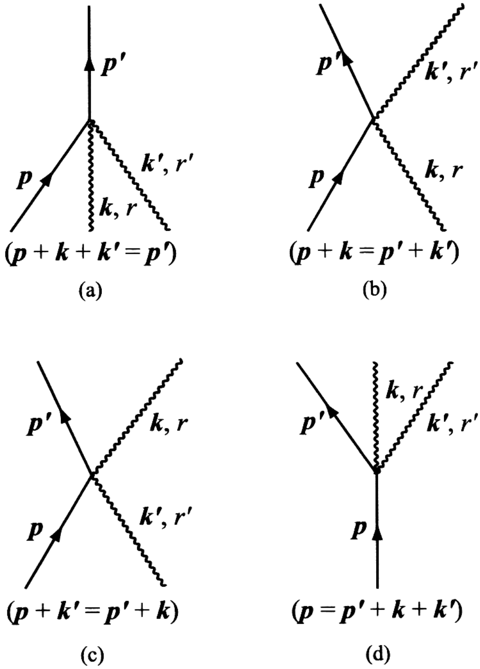


図 6.3 H_2 に対するファインマン・ダイアグラム.

である．図 6.3 (b) と 6.3 (c) は，本質的に同じ過程を表していることに注意しよう．実際積分を行ってみれば，式 (6.232) の第 2 項と第 3 項は等しくなる[14]．したがって，そのような項を含む任意の過程では，例えば図 6.3 (b) で示される場合だけを計算すればよく，それを 2 倍すればよい．

具体的に計算したい振幅の例として，コンプトン (Compton) 散乱を考えよう．全過程は図 6.4 のように表される．振幅を求めるために，図 6.2, 6.3 のダイアグラムを用い，流入する線と流出する線が図 6.4 と同じになるダイアグラムを全て書くと，図 6.5 (a), (b), (c) に示されている 3 つの場合を得る．図 6.5 (a), (b) が式 (6.229) の 2 次の項に相当する．中間状態 $|n\rangle$ は 1 個の電子を含んでおり，$H_{\text{int}} = H_1 + O(e^2)$ となっている（図 6.5 (b) において

[14] ［原注］式 (6.232) の第 3 項において，A と $A^\dagger$ を並べかえることにより生ずる電子の無限大の自己エネルギーは無視する．

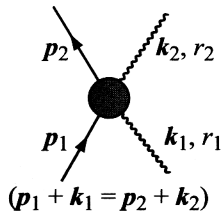


図 6.4　コンプトン散乱に対するファインマン・ダイアグラム.

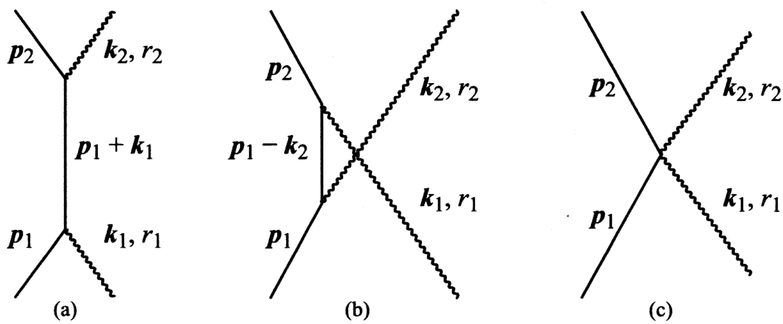


図 6.5　図 6.4 と同じ流入線，流出線を持つファインマン・ダイアグラム.

光子の線が交わっていることは，特に意味を持たない）. 式 (6.229), (6.231) を用い，$(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{p}_2 + \boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{p}_1 - \boldsymbol{k}_1)$ の因子を除けば，振幅へのこれらの寄与は,

$$M^{(a)} = \frac{\left(\frac{e}{\sqrt{2ck_2}}\frac{\boldsymbol{p}_2+\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{k}_1}{2m}\cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}_2,r_2}\right)\left(\frac{e}{\sqrt{2ck_1}}\frac{\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{p}_1}{2m}\cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}_1,r_1}\right)}{\frac{\boldsymbol{p}_1^2}{2m} + ck_1 - \frac{(\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{k}_1)^2}{2m}}, \tag{6.233}$$

$$M^{(b)} = \frac{\left(\frac{e}{\sqrt{2ck_1}}\frac{\boldsymbol{p}_2+\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{k}_2}{2m}\cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}_1,r_1}\right)\left(\frac{e}{\sqrt{2ck_2}}\frac{\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{p}_1}{2m}\cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}_2,r_2}\right)}{\frac{\boldsymbol{p}_1^2}{2m} + ck_1 - \frac{(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{k}_2)^2}{2m} - ck_1 - ck_2} \tag{6.234}$$

となる．分子における 2 つの因子が各頂点 (vertex) に，分母が中間状態の電子の「伝搬」に関連している.

図 6.5 (c) は式 (6.229) の 1 次の項に相当し，H_2 だけが寄与する．式 (6.232) において，2 つの過程が可能なことを考慮して，2 倍することを思い出せば,

$$M^{(c)} = 2 \cdot \frac{e^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2ck_2}\sqrt{2ck_1}} \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}_2,r_2} \cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}_1,r_1} \tag{6.235}$$

を得る.

コンプトン散乱の全振幅は,

$$M = M^{(a)} + M^{(b)} + M^{(c)} + O(e^4) \tag{6.236}$$

である. 式 (6.233), (6.234) において,

$$\boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{p}_2 + \boldsymbol{k}_2, \qquad \boldsymbol{k}_1 \cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}_1,r_1} = \boldsymbol{k}_2 \cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}_2,r_2} = 0$$

より, 始状態で電子が静止していれば（すなわち $\boldsymbol{p}_1 = \boldsymbol{0}$）, 事実上 $M^{(a)}$, $M^{(b)}$ は両方ともゼロになる.

ここで導かれた結果は, 光子のエネルギーが低い ($ck_1 \ll mc^2$) とき満足のいくものとなっている. 高エネルギーの場合は相対論を用い, 電子のスピンも考慮しなければならない.

第7章　スピン波

7.1　スピン間相互作用

この節では，2 つの物体のスピン間結合をもたらす

$$H \propto \boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \tag{7.1}$$

のような形の相互作用について考える．後の節で，格子全体にスピンがあるとき，このような結合がある場合，何が起こるか調べる．

式 (7.1) の形の相互作用で，まず第 1 に考えうるのは，2 つの磁気双極子間の磁気相互作用によるものである．$\boldsymbol{r}$ だけ離れた 2 つの磁気双極子 $\boldsymbol{\mu}_1$, $\boldsymbol{\mu}_2$ 間の相互作用は，

$$H = \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - 3\frac{(\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{\mu}_1)(\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{\mu}_2)}{r^5}\right] - \frac{8\pi}{3}\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \delta^3(\boldsymbol{r}) = H' + H'' \tag{7.2}$$

である．ここで，H' は括弧の中の項である（$\delta^3(\boldsymbol{r})$ を含む項 H'' は双極子磁場に対応する項が存在していて，$\nabla \times (\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{r})/r^3$ を計算する際に現れる[1]）．

2 つの粒子が（原子の中でのように）互いのまわりを回っているとし，軌道角運動量が l と l' の 2 つの状態間の H の行列要素について考える．$\boldsymbol{r}$ の方向 (θ, φ) の関数として H' は 2 次の球面調和関数の組み合わせで表される．したがって，$|l-2| \le l' \le l+2$ を満たさないかぎり，行列要素はゼロであ

[1] ［訳注］H'' は，フェルミの接触項と呼ばれる．詳しくは，芳田奎著『磁性』岩波書店 (1991) の第 2 章などを参照のこと．

る．特に S 状態 $(l = l' = 0)$ の1次の分裂はゼロである（これは S 状態は球対称であるということの別のいい方であり，H' の全ての方向についての平均はゼロである）．しかし，H'' は S 状態にのみ寄与する．というのは，S 状態の波動関数のみが $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{0}$ でその振幅がゼロでないからである（軌道角運動量 l の状態の波動関数は原点近傍で r^l に比例して変化する）．したがって，S 状態では相互作用は $\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2$ に比例し，これはまた，$\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$ に比例する．なぜなら，質量 m_i，電荷 q_i, g 因子 g_i の粒子に対して，

$$\boldsymbol{\mu}_i = g_i \frac{q_i}{2m_i c} \boldsymbol{S}_i \tag{7.3}$$

となるからである（実際は，この式 (7.3) が g_i の定義になっている）．

直接的な磁気相互作用に加えて，式 (7.1) の形の項が，排他律とスピンに依存しない相互作用が組み合わさった結果として，間接的に現れうる．例として，水素分子を考える．ここでは，原子核は固定されていて，そのスピンも無視するとする．この分子の2つの電子はその位置 $\boldsymbol{x}_1$, $\boldsymbol{x}_2$ とスピン $\boldsymbol{S}_1$, $\boldsymbol{S}_2$ の成分で記述されるとする．ψ_a, ψ_b をエネルギー E_a, E_b を持った，1電子の固有関数とすると，

$$\psi_{ab}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \psi_a(\boldsymbol{x}_1)\psi_b(\boldsymbol{x}_2) \tag{7.4}$$

は電子間相互作用を無視するなら，エネルギー $E_a + E_b$ を持っている．状態 $\psi_{ba}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \psi_b(\boldsymbol{x}_1)\psi_a(\boldsymbol{x}_2)$ も同じエネルギーを持つ．

スピンに依存しない電子間相互作用 $V(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = V(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1)$ を追加すると，2電子の固有関数は，

$$\begin{aligned} \psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{ab} + \psi_{ba}), \\ \psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{ab} - \psi_{ba}) \end{aligned} \tag{7.5}$$

となり，対応する固有エネルギーは，

$$\begin{aligned} E_S &= E_a + E_b + I + J, \\ E_A &= E_a + E_b + I - J \end{aligned} \tag{7.6}$$

である．ここで，

$$\begin{aligned} I &= \int \psi_{ab}^* V \psi_{ab}\, d^3\boldsymbol{x}_1\, d^3\boldsymbol{x}_2 = \int \psi_{ba}^* V \psi_{ba}\, d^3\boldsymbol{x}_1\, d^3\boldsymbol{x}_2, \\ J &= \int \psi_{ab}^* V \psi_{ba}\, d^3\boldsymbol{x}_1\, d^3\boldsymbol{x}_2 = \int \psi_{ba}^* V \psi_{ab}\, d^3\boldsymbol{x}_1\, d^3\boldsymbol{x}_2 \end{aligned} \tag{7.7}$$

である[2]．表記法から分かるように，ψ_S, ψ_A はそれぞれ，$\boldsymbol{x}_1$ と $\boldsymbol{x}_2$ の交換に対して，対称 (symmetric)，反対称 (antisymmetric) な波動関数である．

ここまでの議論では，電子のスピンあるいは排他律を勘定に入れていない．空間に対する波動関数にさらに電子のスピン状態を記述するスピノルを乗ずる必要があり，スピンと座標を同時に交換するとき，全波動関数は反対称でなければならない．スピン $\frac{1}{2}$ の粒子が 2 つある場合は，対称なスピン状態は全スピンが 1 に，反対称な状態は全スピンがゼロになる（7.2 節）．よって，全波動関数は，

$$\psi_S = \psi_S \chi^{(0)}, \qquad \psi_A = \psi_A \chi^{(1)} \tag{7.8}$$

の形になる．ここで，$\chi^{(s)}$ は全スピン s を持つ 2 電子のスピン状態である（S, A は依然，空間に対する対称性のみを表していることに注意しよう）．つまり，エネルギー固有状態は，全電子スピンに対する固有状態でもある．よって，スピンを用いてエネルギーを以下のように書くことができる．$\boldsymbol{S}$ を全スピンとすると $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{S}$ は固有値 $s(s+1)=0$ および 2 を持つ．全スピン s を持つ状態のエネルギーは，$s=0$ のとき E_S, $s=1$ のとき E_A であるから，

$$E = E_S + (E_A - E_S)\frac{s(s+1)}{2} \tag{7.9}$$

のような形に書くことができる．それゆえ，この系の粒子間の相互作用を表すハミルトニアンは，

$$H = E_S + (E_A - E_S)\frac{\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{S}}{2} \tag{7.10}$$

の形に書くことができる．ここで，

$$\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_i = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{3}{4}$$

であるから，

$$\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{S} = (\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2)\cdot(\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2) = \frac{3}{2} + 2\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2 \tag{7.11}$$

[2] ［訳注］原著では，J の符号が通常と逆に定義されていたが，まぎらわしいので訂正した ($J > 0$)．

となる．ゆえに，

$$H = E_S + (E_A - E_S)\left(\frac{3}{4} + \boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2\right)$$
$$= \frac{1}{4}(E_S + 3E_A) + (E_A - E_S)\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$$
$$= E_a + E_b + I - \frac{1}{2}J - 2J\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \tag{7.12}$$

となる．つまり，エネルギー準位の分裂幅は

$$\Delta H = -2J\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \tag{7.13}$$

と表すことができ，これは式 (7.1) の形をしている．こうして，スピンに依存しない電子間相互作用（つまり，クーロン・ポテンシャル）があたかもスピン–スピン相互作用であるかのような形になった[3]．ここで，エネルギー分裂が式 (7.7) で定義されている「交換積分」J に比例していることに注意しよう．この J は波動関数 ψ_a と ψ_b にどの程度重なりがあるかということに依存している．また，式 (7.12) を導くにあたって，電子のスピンが $\frac{1}{2}$ であるということは重要であり，より大きなスピンに対しては，同様な導出過程で $\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$ の多項式が得られるということも注意しておく．

交換積分による，式 (7.13) の相互作用は，通常の磁気双極子間の相互作用に比べ非常に大きいことが分かっている．

7.2　パウリのスピン代数

スピンが $\frac{1}{2}$ の粒子を取り扱う際には，パウリ (Pauli) のスピン行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{7.14}$$

[3] ［訳注］このような機構による交換相互作用は，直接交換相互作用あるいはポテンシャル交換相互作用と呼ばれる．これは，ここでのように，軌道の直交性を仮定しているかぎりにおいて常に強磁性的な相互作用 $(-2J < 0)$ を与える．一方，電子が隣の原子へ飛び移る効果を考慮し，原子内クーロン相互作用が大きいとして運動エネルギーについての 2 次摂動を考えても，やはり式 (7.13) と同じ形のハミルトニアンが得られる（運動交換相互作用と呼ばれる）．この場合，“J” は反強磁性的 $(-2J > 0)$ になりうる．詳しくは，例えば，金森順次郎著『磁性』新物理学シリーズ 7，培風館 (1964) の第 3 章などを参照．

を用いるのが便利で慣例でもある．するとスピンは，

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} \tag{7.15}$$

となる．ここで，

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \boldsymbol{e}_x + \sigma_y \boldsymbol{e}_y + \sigma_z \boldsymbol{e}_z \tag{7.16}$$

である．ここでは，$\hbar = 1$ とおく（実際は $\boldsymbol{S} = \hbar\boldsymbol{\sigma}/2$）．式 (7.14) ではスピンの z 成分が対角化されるような基底，つまり，上向きスピン ($S_z = \frac{1}{2}$) と下向きスピン ($S_z = -\frac{1}{2}$) 状態

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{7.17}$$

を用いている．式 (7.14) から，

$$\begin{aligned} &\sigma_x|\alpha\rangle = |\beta\rangle, \quad \sigma_y|\alpha\rangle = i|\beta\rangle, \quad \sigma_z|\alpha\rangle = |\alpha\rangle, \\ &\sigma_x|\beta\rangle = |\alpha\rangle, \quad \sigma_y|\beta\rangle = -i|\alpha\rangle, \quad \sigma_z|\beta\rangle = -|\beta\rangle \end{aligned} \tag{7.18}$$

となる．

σ 行列には次のような代数関係がある．

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z \tag{7.19}$$

と，この式の x, y, z を巡回的にいれかえたもの，および

$$\sigma_x\sigma_x = \sigma_y\sigma_y = \sigma_z\sigma_z = 1 \tag{7.20}$$

である．式 (7.19), (7.20) の代わりに，より簡潔な形の

$$(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{\sigma})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{\sigma}) = \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} + i(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})\cdot\boldsymbol{\sigma} \tag{7.21}$$

を用いるのもよいだろう．ここで a_i, b_i は数（あるいは $\boldsymbol{\sigma}$ と可換な演算子）である．

次に，スピンが $\frac{1}{2}$ の 2 つの粒子からなる系を考えよう（実空間および他の自由度は無視する）．状態の基底として，

$$|\alpha\alpha\rangle, \quad |\alpha\beta\rangle, \quad |\beta\alpha\rangle, \quad |\beta\beta\rangle \tag{7.22}$$

をとる．ここで，例えば，$|\alpha\beta\rangle$ は1番目の粒子が上向きスピン，2番目の粒子が下向きスピンを持っている状態である．そして，$\boldsymbol{\sigma}_1$ は1番目のスピンに，$\boldsymbol{\sigma}_2$ は2番目のスピンに作用する演算子であると定義する．つまり，例えば，

$$\sigma_{1y}|\alpha\alpha\rangle = i|\beta\alpha\rangle,$$
$$\sigma_{2y}|\alpha\alpha\rangle = i|\alpha\beta\rangle$$

のようになる．$\sigma_{1i}\sigma_{2j} = \sigma_{2j}\sigma_{1i}$，すなわち異なる粒子に関する演算子は可換であることにも注意しよう．

以前にも演算子 $\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 = \frac{1}{4}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$ について議論した（以降の節でもさらに議論を続ける）．直接計算することにより

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2|\alpha\alpha\rangle &= |\alpha\alpha\rangle, \\
\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2|\alpha\beta\rangle &= 2|\beta\alpha\rangle - |\alpha\beta\rangle, \\
\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2|\beta\alpha\rangle &= 2|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle, \\
\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2|\beta\beta\rangle &= |\beta\beta\rangle
\end{aligned} \tag{7.23}$$

が得られる．$|\alpha\alpha\rangle = 2|\alpha\alpha\rangle - |\alpha\alpha\rangle$ と書き，$|\beta\beta\rangle$ についても同様にすることにより，ただちに便利な関係式

$$\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 = 2p^{1,2} - 1 \tag{7.24}$$

にいたる．ここで，$p^{1,2}$ は粒子のスピンを置換する演算子である．つまり

$$p^{1,2}|\alpha\alpha\rangle = |\alpha\alpha\rangle, \qquad p^{1,2}|\alpha\beta\rangle = |\beta\alpha\rangle \qquad \text{など}$$

となる．

対称な状態，

$$|1,1\rangle = |\alpha\alpha\rangle, \quad |1,0\rangle = \frac{|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |1,-1\rangle = |\beta\beta\rangle \tag{7.25}$$

は全て，$p^{1,2}|1,m\rangle = |1,m\rangle$ を満たし，よって $\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2|1,m\rangle = |1,m\rangle$ ($m = 1$, 0, -1) となる．反対称状態は，

$$|0,0\rangle = \frac{|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle}{\sqrt{2}} \tag{7.26}$$

で，$p^{1,2}|0,0\rangle = -|0,0\rangle$ を満たし，よって $\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2|0,0\rangle = -3|0,0\rangle$ となる．ゆえに，$\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$ の固有値は 1 か −3 である．いま，全スピンは，

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_2 \tag{7.27}$$

であり，その 2 乗は，

$$\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{S} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 \tag{7.28}$$

である．したがって，

$$\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{S}|1,m\rangle = 2|1,m\rangle, \qquad \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{S}|0,0\rangle = 0$$

となり，（表記法から予想されるように）状態 $|1,m\rangle$ はスピン 1 を持ち，$|0,0\rangle$ はスピン 0 である．対称な状態がスピン 1 を持ち，反対称な状態がスピン 0 を持つのは，式 (7.24) と (7.28) から導ける関係式

$$\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{S} = p^{1,2} + 1 \tag{7.29}$$

からも直接分かる．

7.3 格子中のスピン波

i 番目の格子点に，スピン $\boldsymbol{\sigma}_i$ があるような格子を考えよう．スピン間に交換相互作用があるとすると，ハミルトニアンは，

$$H = \sum_{i,j} A_{i,j}\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j \tag{7.30}$$

で与えられる[4]．

格子を立方格子とし，格子の各点が整数ベクトル $\boldsymbol{N} = a(n_x\boldsymbol{e}_x + n_y\boldsymbol{e}_y + n_z\boldsymbol{e}_z)$ で表せるとする．ここで，a は格子間隔である．すると，

$$H = \sum_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{N}'} A_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{N}'}\,\sigma_{\boldsymbol{N}} \cdot \sigma_{\boldsymbol{N}'} \tag{7.31}$$

となる．

---

[4] ［訳注］このモデルは，ハイゼンベルクモデルと呼ばれる．

相互作用は距離 $\boldsymbol{N}-\boldsymbol{N}'=\boldsymbol{M}$ にのみ依存しているのは明らかであり，さらに最近接の相互作用のみが重要であると仮定するなら，

$$H=\sum_{\boldsymbol{N}} A_1(\boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{N}}\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{N}+a\boldsymbol{e}_x}+\boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{N}}\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{N}+a\boldsymbol{e}_y}+\boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{N}}\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{N}+a\boldsymbol{e}_z}) \tag{7.32}$$

となる．

ときとして，第2近接相互作用が重要であることもある．これが最近接のそれより重要であることもありうるが，そのような場合でも，ここで用いるのと同じ解析方法を適用できる．

式 (7.32) に戻って，1次元の場合について考えよう．3次元への拡張は容易である．ここでは，強磁性的な場合 ($A_1<0$) を仮定し，系が閉じた輪になっているとすることで境界の効果を無視することができる．格子点が N 個あり，$\boldsymbol{\sigma}_{N+1}\equiv\boldsymbol{\sigma}_1$ とすると，

$$H=-A\sum_n \boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_{n+1} \tag{7.33}$$

となる．ここで，$A=-A_1$ である．A の前の負符号は強磁性状態であるとき $-A<0$ であることを強調するためにつけてある．この場合，スピンが同じ向きのとき，エネルギーは負で最も低い値になる．$-A>0$ となる（まれな）例は，2重交換効果による場合である[5]．α を上向きスピン，β を下向きスピンを表すのに用い，

$$\begin{aligned}
p^{1,2}|\alpha\alpha\rangle&=|\alpha\alpha\rangle,\\
p^{1,2}|\alpha\beta\rangle&=|\beta\alpha\rangle,\\
p^{1,2}|\beta\alpha\rangle&=|\alpha\beta\rangle,\\
p^{1,2}|\beta\beta\rangle&=|\beta\beta\rangle
\end{aligned} \tag{7.34}$$

を満たすスピン置換演算子 $p^{1,2}=\frac{1}{2}(1+\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2)$ をすでに定義したことを思い出そう．すると，

$$H=-A\sum_{n=1}^{N}(2p^{n,n+1}-1)=NA-2A\sum_{n=1}^{N}p^{n,n+1} \tag{7.35}$$

[5] ［訳注］これは正しいとは思えない．2重交換相互作用は，強磁性的 $-A<0$ である．また，反強磁性を示す物質はたくさん知られている．

となる．上のハミルトニアンのシュレーディンガー方程式を解くために，H の固有状態，固有値を求めなければならない．そうするために，式 (7.35) はある決まった個数の β を持つ状態に H を作用させると同じ個数の β を持つ状態が得られることに注意しよう．どの固有状態も決まった個数の β を含む状態の線形結合で表されるので，H を部分的に対角化する方法がある．

完全に H を対角化するのではなく，単に低いエネルギーの固有状態だけを求めることにしよう．

最も低い（最もエネルギーが負の）状態は，全てのスピンが同じ方向を向いているときであると予想できる．例えば，$|\alpha\alpha\cdots\alpha\rangle$ がそういった状態である．もっと一般的にいうなら，全てのスピンが同じ方向を向いているとは実際は，全スピンが最大であるという意味であり，さらに，この条件を満たす状態は完全に対称的な状態であるということを示すことができる．完全に対称な状態は $p^{n,n+1}$ について不変であり，よって，これらの状態のエネルギーを計算する際には $p^{n,n+1}$ を 1 におきかえてよい．したがって，

$$
\begin{aligned}
E_{\mathrm{gnd}} &= \langle\, \text{完全に対称なスピン状態}\ |H|\ \text{完全に対称なスピン状態}\,\rangle \\
&= NA - 2A\sum_{n=1}^{N} 1 = -NA
\end{aligned}
$$

が最低エネルギー状態であると予想できる．これが最低エネルギーであることは明らかである．$p^{n,n+1}$ の固有値は ± 1 であり，考えうる最も低いエネルギーは全ての n について $p^{n,n+1}$ が最大限の期待値をとるときにのみ起こりえて，そのときは $p^{n,n+1}$ を $+1$ におきかえることができる．

練習問題　$-A>0$ のとき，最低エネルギー状態とそのエネルギーはどうなるか？

エネルギースペクトルのゼロが基底状態になるように

$$
H' = H + NA = -2A\sum_{n=1}^{N}(p^{n,n+1}-1)
$$

と定義する．

次にエネルギーが低い状態は，1 つを除いて他の全てのスピンの向きが同

じ状態であると思える．しかし，どのスピンなのだろうか？

$$\begin{aligned}&|\psi_1\rangle = |\beta\alpha\alpha\cdots\alpha\rangle, \quad |\psi_2\rangle = |\alpha\beta\alpha\cdots\alpha\rangle, \\ &|\psi_n\rangle = |\alpha\cdots\alpha\beta\alpha\cdots\alpha\rangle \quad (n \text{ 番目に}\beta)\end{aligned} \tag{7.36}$$

が全て等価な状態で，どれも固有関数でないことは明らかである．$|\psi_n\rangle$ の重ね合わせの状態を調べてみよう．

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n|\psi_n\rangle \tag{7.37}$$

とおく．

固有値方程式 $H'|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ を解くために，

$$\begin{aligned}\sum_n (Ea_n)|\psi_n\rangle = E|\psi\rangle &= H'|\psi\rangle \\ &= -2A\sum_{n=1}^{N} a_n \sum_{m=1}^{N} (p^{m,m+1} - 1)|\psi_n\rangle \\ &= -2A\sum_{n=1}^{N} a_n \big[(p^{n,n+1} - 1) + (p^{n-1,n} - 1)\big]|\psi_n\rangle \\ &= -2A\sum_{n=1}^{N} a_n \big[|\psi_{n+1}\rangle + |\psi_{n-1}\rangle - 2|\psi_n\rangle\big]\end{aligned}$$

と変形する．$|\psi_n\rangle$ は直交しているので，$|\psi_n\rangle$ の係数が等しいとおくことにより，

$$Ea_n = -2A(a_{n+1} + a_{n-1} - 2a_n) \tag{7.38}$$

を得る．この連立方程式を解くため，$a_n = e^{i\delta n}$ とおき，式 (7.38) に代入すると，

$$E = -2A(e^{i\delta} - 2 + e^{-i\delta}) = 4A(1 - \cos\delta) = 8A\sin^2\frac{\delta}{2} \tag{7.39}$$

となる．ここで，境界条件についてなにも考えていないが，これは，N 個の格子点が輪になっている，あるいは $N+1$ 番目の点が 1 番目の点と同じと仮定するのと等価である．別のいい方をすれば，

$$a_{N+1} = a_1 \quad \text{つまり}, \quad e^{i\delta(N+1)} = e^{i\delta} \quad \text{つまり}, \quad e^{iN\delta} = 1$$

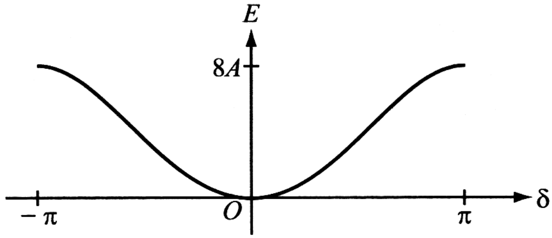


図 7.1 エネルギーの δ 依存性.

である．これは，l を

$$-N/2 \le l \le N/2 \tag{7.40}$$

を満たす整数とすると，$\delta = (2\pi/N)l$ となるということである．式 (7.39), (7.40) より，

$$E = 8A\sin^2\frac{\delta}{2} = 8A\sin^2\frac{2\pi}{N}\frac{l}{2} \tag{7.41}$$

となる．この関数は図 7.1 に描かれている．つまり，$\delta = 0$ に最小エネルギーを持つ，1 つのエネルギーバンドをなしているということもできる．$\delta = 0$ では，完全に対称な状態であり，すでに結論したように，これは最も低いエネルギー $E = 0$ を持つ状態である．$\delta = 0$ の状態が $|\alpha\alpha\cdots\alpha\rangle$ と同じエネルギーを持っていることを確かめる別の方法は，以下のとおりである．全てのスピンが「上」方向から非常に小さい角度 θ だけ傾いたとしよう．そのような状態は，

$$|\chi\rangle = \left|\left(\cos\frac{\theta}{2}\,\alpha + \sin\frac{\theta}{2}\,\beta\right)\left(\cos\frac{\theta}{2}\,\alpha + \sin\frac{\theta}{2}\,\beta\right)\cdots\right\rangle$$

で与えられる．$\theta/2$ は小さいので，$\cos\theta/2 \approx 1$ および $\sin\theta/2 \approx \eta \ll 1$ $(\eta = \theta/2)$ である．すると，

$$|\chi\rangle = |(\alpha+\eta\beta)(\alpha+\eta\beta)\cdots\rangle$$

となる．η^2 およびそれより η の高次の項を無視すると，

$$|\chi\rangle = |\alpha\alpha\cdots\rangle + \eta\big(|\beta\alpha\alpha\cdots\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\cdots\alpha\rangle + \cdots\big)$$

となる．基底状態の項を取り除くと，$|\chi'\rangle = \sum_n \eta|\psi_n\rangle$ が得られる．ここで，$|\psi_n\rangle$ は式 (7.36) で与えられている．$|\chi\rangle$ は，$|\alpha\alpha\cdots\alpha\rangle$ と同じ H の固有値（固有エネルギー）を持つ固有ベクトルであるので[6]，$|\chi'\rangle$ と $(1/\eta)|\chi'\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle$ もそのはずである．

$\delta \neq 0$ では，スピンの位相はそろっていないことが分かる．これは波の概念を思い起こさせる．ここで，$e^{i\delta n}$ を書きかえて，この波の性質をもう少しはっきりさせよう．

a を格子間隔とすると，1次元の整数の「ベクトル」は na である．a_n は $a_n = e^{i\delta n} = e^{ik(na)}$ のように書くことができて，これは波数 k の平面波を表している．このような波は「スピン波」として知られている．よって，

$$E = 4A(1-\cos ka), \qquad k = \frac{\delta}{a} = \frac{2\pi l}{Na} \tag{7.42}$$

となる．小さい ka に対して，つまり長波長では，$\cos ka \approx 1 - k^2a^2/2$ で

$$E \approx 2Aa^2k^2 \quad （長波長に対して） \tag{7.43}$$

である．3次元への拡張も容易である．この場合もやはり，最低エネルギー状態においてスピンが全て同じ方向を向いている．基底状態のエネルギーを差し引くと

$$H' = -\sum_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} A_{\boldsymbol{M}}(\boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{N}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}} - 1)$$

を得る．1次元の場合に用いたのと同様な方法によって，

$$|\psi\rangle = \sum_{\boldsymbol{N}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}}|\psi_{\boldsymbol{N}}\rangle \quad と \quad E = -\sum_{\boldsymbol{M}} A_{\boldsymbol{M}}(e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{M}} - 1)$$

を得る．最近接の相互作用だけなら（単純立方格子の場合），

$$\begin{aligned} E &= -2A\left\{(e^{iK_xa} - 1) + (e^{-iK_xa} - 1) + (e^{iK_ya} - 1) + \cdots\right\} \\ &= 8A\left\{\sin^2\frac{K_xa}{2} + \sin^2\frac{K_ya}{2} + \sin^2\frac{K_za}{2}\right\} \end{aligned} \tag{7.44}$$

---

6 ［原注］外からの相互作用がないので全てのスピンがある一定の角度だけ回転してもエネルギーに変化が生じえない．

となり，長波長の場合は，

$$E \approx 2Aa^2K^2 = K^2/(2\mu) \tag{7.45}$$

となる．ここで，

$$1/(2\mu) = 2Aa^2$$

とおいた．

次のエネルギーバンドを求めるためには，スピンの向きが2つだけ違っている場合について考えなければならない．しかしその前に，本筋からはそれるが，スピン波の半古典論的解釈について議論する．スピンのみを扱う問題はしばしば，直接的な半古典論的解釈が可能である．スピン波の場合はどうなのか調べてみよう．

7.4 スピン波の半古典論的解釈

ハミルトニアンは，

$$H = -2A\sum_{n=1}^{N}(p^{n,n+1} - 1) = -A\sum_{n=1}^{N}(\boldsymbol{\sigma}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{n+1} - 1) \tag{7.46}$$

である．n 番目のスピンに対するハイゼンベルク運動方程式は，

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}}_n = \frac{i}{\hbar}(H\boldsymbol{\sigma}_n - \boldsymbol{\sigma}_n H) \tag{7.47}$$

である．交換関係

$$\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z \quad \text{など} \tag{7.48}$$

を用いて，これを変形すると

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_1)\sigma_{1x} - \sigma_{1x}(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_1) &= (\sigma_{2x}\sigma_{1x} + \sigma_{2y}\sigma_{1y} + \sigma_{2z}\sigma_{1z})\sigma_{1x} - \sigma_{1x}(\cdots) \\ &= 2i(\sigma_{1y}\sigma_{2z} - \sigma_{1z}\sigma_{2y}) \\ &= 2i(\boldsymbol{\sigma}_1 \times \boldsymbol{\sigma}_2)_x \end{aligned} \tag{7.49}$$

となる．式 (7.49) を式 (7.47) 中で用いると

$$\hbar\dot{\boldsymbol{\sigma}}_n = 2A(\boldsymbol{\sigma}_n \times \boldsymbol{\sigma}_{n+1} - \boldsymbol{\sigma}_{n-1} \times \boldsymbol{\sigma}_n) \tag{7.50}$$

と書くことができる．

これを，ベクトル $\boldsymbol{\sigma}_n$ の古典論的な運動方程式とみなす．これは非線形方程式であるが，σ_{nz} が 1 に近いとすると線形化でき，そうすると

$$\begin{aligned}\hbar\dot{\sigma}_{n,x} &\approx 2A(2\sigma_{n,y} - \sigma_{n+1,y} - \sigma_{n-1,y}),\\ \hbar\dot{\sigma}_{n,y} &\approx -2A(2\sigma_{n,x} - \sigma_{n+1,x} - \sigma_{n-1,x})\end{aligned} \tag{7.51}$$

のように近似できる．ベクトル $\boldsymbol{\sigma}_n$ は z 軸のまわりを回転すると考えられ，解が

$$\begin{aligned}\sigma_{n,x} &\approx c\sin\omega t\, e^{inak},\\ \sigma_{n,y} &\approx c\cos\omega t\, e^{inak}\end{aligned} \tag{7.52}$$

のような形をしていることも予想できる．ここで，a は格子定数である．式 (7.52) を用いると

$$\hbar\omega = 4A(1-\cos ak) \tag{7.53}$$

となるのが分かる．

7.5　2 個のスピン波

格子点 n_1 と n_2 の 2 つのスピンが下を向いているときの波動関数 φ_{n_1,n_2} を

$$|\varphi_{n_1,n_2}\rangle = |\alpha\cdots\alpha\beta\alpha\cdots\alpha\beta\alpha\cdots\alpha\rangle \tag{7.54}$$

と定義する．ここで，β は n_1 と n_2 の位置にある．ハミルトニアンは式 (7.46) と同じであり，シュレーディンガー方程式は，

$$H|\psi^{(2)}\rangle = 4A\varepsilon^{(2)}|\psi^{(2)}\rangle \tag{7.55}$$

となる．(固有エネルギー) $= 4A\varepsilon^{(2)}$ とする．ここで

$$|\psi^{(2)}\rangle = \sum_{n_1<n_2} a_{n_1,n_2}|\varphi_{n_1,n_2}\rangle \tag{7.56}$$

である．式 (7.56) を式 (7.55) に用いて，φ_{n_1,n_2} の係数比較をするとき，2 つの場合が考えられる．$n_2 \neq n_1+1$ のとき，つまり n_1 と n_2 の下向きスピン

が隣り合っていないとき，

$$
\begin{aligned}
2\varepsilon^{(2)} a_{n_1,n_2} =& (a_{n_1,n_2} - a_{n_1-1,n_2}) + (a_{n_1,n_2} - a_{n_1+1,n_2}) \\
&+ (a_{n_1,n_2} - a_{n_1,n_2-1}) + (a_{n_1,n_2} - a_{n_1,n_2+1})
\end{aligned}
\tag{7.57}
$$

となる．一方，$n_2 = n_1 + 1$ のとき，2つの下向きスピンは隣り合っており，式 (7.57) は成り立たない．このときは，

$$
2\varepsilon^{(2)} a_{n,n+1} = (a_{n,n+1} - a_{n-1,n+1}) + (a_{n,n+1} - a_{n,n+2}) \tag{7.58}
$$

となる．

式 (7.57), (7.58) を厳密に解く前に，いくつかの近似的な結果を導こう．条件 $n_2 = n_1 + 1$ は N（格子点の数）のうち1つにしか当てはまらないので，ほとんどの場合，式 (7.57) が成り立つ．それゆえ，最も大ざっぱな近似は相互作用をしない2つの波

$$
a_{n_1,n_2} = e^{ik_1n_1a}e^{ik_2n_2a} \tag{7.59}
$$

に対応しているはずである．式 (7.59) を式 (7.57) に用いれば，

$$
\begin{aligned}
\varepsilon^{(2)} &= (1 - \cos k_1 a) + (1 - \cos k_2 a) \\
&= \varepsilon(k_1) + \varepsilon(k_2)
\end{aligned}
\tag{7.60}
$$

となるのが分かる．ここで，$4A\varepsilon(k_1)$ は波数 k_1 の1つのスピン波のエネルギーである．

低温においては，低いエネルギーのモードのみが励起される．よって1つのスピン波の場合，エネルギーは，

$$
E = \frac{k^2}{2\mu} \quad \left(\mu = \frac{1}{4Aa^2}\right)
$$

となると考えられ，2つのスピン波の場合は，

$$
E = \frac{k_1^2}{2\mu} + \frac{k_2^2}{2\mu}
$$

となる．また，群速度 $\partial\omega/\partial k$ を持つ波束を作ることもできる．ここで $E = \hbar\omega$ で位相速度は ω/k である．上で述べたことは，スピン波と格子振動，つまり

フォノンとの驚くべき類似性を明らかにしている.「フォノン」,「フォトン」などの概念との類似性から，スピン波励起のことを「マグノン」と呼ぶ．上で議論した近似的な系は相互作用のないボース粒子からなっているので，以前に議論した公式を用いることができる．自由エネルギー F は,

$$F = k_b T \int \log(1 - e^{-\beta E(\boldsymbol{k})}) \frac{V d^3 \boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \tag{7.61}$$

となる．低温ではバンドの底付近の $E(\boldsymbol{k})$ のみが重要なので,

$$E(k) \approx k^2/2\mu$$

と近似してよく

$$F = k_b T \int_0^\infty \log(1 - e^{-(k^2/2\mu k_b T)}) \frac{V 4\pi k^2\, dk}{(2\pi)^3} \tag{7.62}$$

となる．内部エネルギーは,

$$U = \int_0^\infty \frac{k^2/2\mu}{e^{k^2/2\mu k_b T} - 1} \frac{V 4\pi k^2\, dk}{(2\pi)^3} \tag{7.63}$$

であり，T の 5/2 乗に比例する.

$$U \propto T^{5/2}.$$

よって，比熱は，T の 3/2 乗に比例する.

$$C \propto T^{3/2}.$$

スピン波についてのこれらの結果はブロッホ (Bloch) によって導かれた.

粒子数が保存しないので，この系は理想的なボース粒子からなっているにもかかわらず，ボース–アインシュタイン凝縮を起こさない.

練習問題　外部磁場があるときのスピン波のエネルギーを求めよ．さらに，帯磁率を求めよ.

7.6 2 個のスピン波（厳密な取り扱い）

ベーテは，1 次元系でのスピン波を厳密に取り扱った[7]．2 個のスピン波がある系を考えると，この問題は図 7.2 に示したように 2 つの準粒子の散乱ととらえることができる．散乱過程ではエネルギーと運動量は保存され，固有状態は入射波と散乱波の重ね合わせで表すことができる．つまり，

$$a_{n_1,n_2} = \alpha e^{i(k_1 n_1 a + k_2 n_2 a)} + \beta e^{i(k_2 n_1 a + k_1 n_2 a)} \tag{7.64}$$

となる．

今後 $a = 1$ とおくことにする．つまり便宜上，格子間隔を 1 と仮定するか，因子 a を k に含めておく．以前にも述べたように $n_1 < n_2$ とする．係数の比 α/β は，散乱による位相のずれで，これは散乱方程式より決定される．

式 (7.64) の左辺 a_{n_1,n_2} は式 (7.57), (7.58) を満足しなければならない．まず，a_{n_1,n_2} を式 (7.57) に代入すると，

$$\varepsilon^{(2)} = (1 - \cos k_1) + (1 - \cos k_2) \tag{7.65}$$

となるのが分かる．この式は式 (7.60) と同じ形をしているが，ここでの k_i は 7.3 節とは異なった関係を満たすと考えられる．

次に，式 (7.64) を式 (7.58) に用いる．そうする前に，$a_{n,n}$（これは，まだ決めていなかった）を

$$2a_{n,n+1} = a_{n,n} + a_{n+1,n+1} \tag{7.66}$$

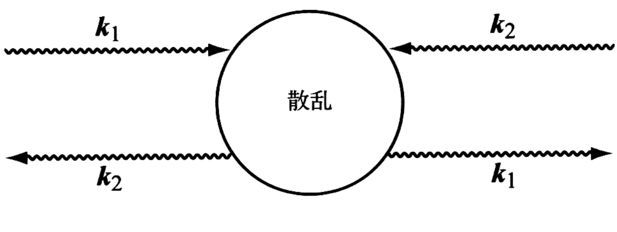


図 7.2 2 個のスピン波，つまり，2 つの準粒子の散乱．

---

7 ［原注］A. Sommerfeld and H. Bethe, *Handbuch der Physik*, Vol. XXIV/2, p. 604 (1933).

のように定義すると，式 (7.58) は式 (7.57) の特別な場合となる．そうすると，式 (7.64) を式 (7.66) に代入するのは，式 (7.64) を式 (7.58) に代入するのと等価である．式 (7.66), (7.64) より，

$$2(\alpha e^{ik_2} + \beta e^{ik_1}) = \alpha + \beta + \alpha e^{i(k_1+k_2)} + \beta e^{i(k_1+k_2)}$$

を得る．これから

$$\begin{aligned}\frac{\alpha}{\beta} &= -\frac{1 + e^{i(k_1+k_2)} - 2e^{ik_1}}{1 + e^{i(k_1+k_2)} - 2e^{ik_2}} \\ &= -\frac{\cos\frac{k_1+k_2}{2} - e^{i(k_1-k_2)/2}}{\cos\frac{k_1+k_2}{2} - e^{-i(k_1-k_2)/2}}\end{aligned} \tag{7.67}$$

が得られる．k_1 と k_2 が実数であるとすると

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{z}{z^*}. \quad ここで, \quad z = i\cos\frac{k_1+k_2}{2} - ie^{i(k_1-k_2)/2}$$

となる．よって，$|\alpha/\beta| = 1$ であり，実際，

$$\alpha/\beta = e^{i\varphi} \tag{7.68}$$

となる．ここで，$\varphi/2$ は z の位相であり，

$$\begin{aligned}\cot\frac{\varphi}{2} = \frac{\mathrm{Re}\, z}{\mathrm{Im}\, z} &= \frac{\sin\frac{k_1-k_2}{2}}{\cos\frac{k_1+k_2}{2} - \cos\frac{k_1-k_2}{2}} \\ &= \frac{1}{2}\left(\cot\frac{k_1}{2} - \cot\frac{k_2}{2}\right)\end{aligned}$$

あるいは，

$$2\cot\frac{\varphi}{2} = \cot\frac{k_1}{2} - \cot\frac{k_2}{2} \tag{7.69}$$

である．k_1 と k_2 が複素数の場合についても考えてみよう．このときは $|\alpha/\beta|$ はもはや 1 ではないが，φ は依然，式 (7.68) で定義される（ここでは，φ は複素数であってよい）．このとき，式 (7.69) は代数学的な恒等式，つまり実数の φ からの解析接続として成り立つ．

散乱問題では k_1 と k_2 を実数と仮定する．そうすると，予想されるように

$|\alpha/\beta| = 1$ で，この場合 φ は実数であり，これは散乱後の位相のずれである．1 つの特殊な解は，

$$\alpha = e^{i\varphi/2}, \quad \beta = e^{-i\varphi/2} \tag{7.70}$$

である．式 (7.64) に式 (7.70) を代入すると，これは，

$$a_{n_1,n_2} = e^{i(k_1 n_1 + k_2 n_2 + \varphi/2)} + e^{i(k_2 n_1 + k_1 n_2 - \varphi/2)} \tag{7.71}$$

となる．周期 N の周期性を要請すると，

$$a_{n_2, n_1+N} = a_{n_1,n_2} \tag{7.72}$$

となるのが分かる（$n_1 + N > n_2$ なので $a_{n_1+N,n_2} = a_{n_1,n_2}$ とは書かない）．式 (7.71) より，式 (7.72) は，

$$\begin{cases} Nk_1 = 2\pi m_1 + \varphi \\ Nk_2 = 2\pi m_2 - \varphi \end{cases} \tag{7.73}$$

のとき満足される．ここで，m_1, m_2 は整数である．1 つのスピン波の場合とは異なり，Nk_1 は $2\pi m_1$ と等しくなくて，小さな量 φ だけずれていることに注意しよう．式 (7.69), (7.73) を用いて，k_1, k_2 を消去することができて，φ を m_1, m_2 の関数として求めることができる．

実数値の k で全ての可能な解を尽くしていないことを示すことができる．複素数の波数の場合については，

$$k_1 = u + iv, \quad k_2 = u - iv \tag{7.74}$$

とおくことで調べることができる．（φ は複素数ではあるが）式 (7.70) から (7.73) までは，依然成立する．式 (7.74) より，式 (7.73) を u と v を用いて，

$$u = \frac{\pi}{N}(m_1 + m_2), \tag{7.75}$$

$$\varphi = \pi(m_2 - m_1) + iNv \tag{7.76}$$

のように書きかえることができる．式 (7.75) より，u が実数であると分かる．式 (7.67) に式 (7.74) を用い，式 (7.68) に式 (7.76) を用いると，u と v の関係

$$e^{i\pi(m_2-m_1)}e^{-Nv} = -\frac{\cos u - e^{-v}}{\cos u - e^{v}}$$

を得る．ここで，v を固定して，$N \to \infty$ とすると，左辺はゼロに近づく．よって，大きな N に対して，

$$e^{-v} \approx \cos u \tag{7.77}$$

となり，v は近似的に実数である．（ここでは，Re $v > 0$ を仮定するが，以下の結果は，Re $v < 0$ でも同じである）．エネルギーは式 (7.65) と (7.74) から求められる．式 (7.77) を用いると，

$$\begin{aligned}\varepsilon^{(2)} &= 2 - \cos(u+iv) - \cos(u-iv)\\ &= 2(1-\cos u\cosh v)\\ &\approx \sin^2 u = \tfrac{1}{2}(1-\cos k)\end{aligned} \tag{7.78}$$

が導かれる，ここで，

$$k = 2u = k_1 + k_2 \tag{7.79}$$

と定義した．

a_{n_1,n_2} を得るために，式 (7.74) と (7.76) を式 (7.71) に用いる．結果は（規格化の違いはあるが）$m_1 + m_2$ が偶数か奇数かによって，

$$a_{n_1,n_2} = e^{i(n_1+n_2)k/2}\cosh v\left(\frac{N}{2}+n_1-n_2\right)$$

または，(7.80)

$$a_{n_1,n_2} = e^{i(n_1+n_2)k/2}\sinh v\left(\frac{N}{2}+n_1-n_2\right)$$

となる．a_{n_1,n_2} は $n_1 = n_2$（あるいは $n_1 = n_2 - N$）に鋭く尖った最大点を持っており，$n_2 - n_1$ が増えるとその値は減少する（$n_1 \leq n_2$ と仮定していることを思い出そう）．

この解は，束縛状態を表している．この準粒子の結合エネルギーはいくら

であろうか？ もし 2 つの独立なスピン波があり，どちらも波数 K を持っているとすると，そのエネルギーは，

$$\varepsilon = 2(1 - \cos K) = K^2 - K^4/12 + \cdots \tag{7.81}$$

となる．波数が $2K$ の準粒子のエネルギーは，式 (7.78) から，

$$\varepsilon = \tfrac{1}{2}(1 - \cos 2K) = K^2 - K^4/3 + \cdots \tag{7.82}$$

となる．式 (7.82) は式 (7.81) よりも低いエネルギーを与える．しかし，その差は非常に小さく，実際，$K^4/4$ である．つまり，スピン波同士の結合はとても弱く，しかもそれは K に依存しており，長波長のスピン波ほどあまり相互作用しない．これが，相互作用しないスピン波の近似が低温でよい近似であることの理由である．

7.7　2 個のスピン波の散乱

この節と次の節では，2 個のスピン波の系をこれまでと少し違った方法で扱う．7.6 節では，2 個のスピン波が存在する場合のハミルトニアンの固有状態を得た．ここでは，7.5 節で得た単純なスピン波，つまり，H の固有関数ではない 2 個の独立なスピン波を考える．そして，摂動論を用いてそれらの散乱振幅を計算する．

3 次元の一般的なスピン波のハミルトニアンは，

$$H = -\sum_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} 2A_{\boldsymbol{M}}(p^{\boldsymbol{N},\boldsymbol{N}-\boldsymbol{M}} - 1) \tag{7.83}$$

と書ける．ここで $A_{\boldsymbol{M}}$ は定数である．1 次元で，最近接交換相互作用のみを考える場合は，

$$H = -2A\sum_{n}(p^{n,n+1} - 1) \tag{7.84}$$

と書ける．この節では 1 次元の場合の 2 個のスピン波の散乱について述べる．しかし，同様の議論は 3 次元の場合についても成り立つ．

式 (7.84) の基底状態の 1 つは，スピンが全て上向きの

$$|\varphi^{(0)}\rangle = |\alpha\alpha\cdots\alpha\rangle \tag{7.85}$$

であった．1つのスピンが下向きの場合，

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{ikn}|\varphi_n\rangle \tag{7.86}$$

が式 (7.84) の固有関数であり，その固有値は，

$$E_k = 4A(1-\cos k) \tag{7.87}$$

である．

2つのスピンが下向きの場合，

$$|\psi_{k_1k_2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N^2}}\sum_{n_1n_2} e^{ik_1n_1}e^{ik_2n_2}|\varphi_{n_1n_2}\rangle \tag{7.88}$$

が2個のスピン波が存在する状態を表す．しかし，以前に確かめたように，式 (7.88) は式 (7.84) の固有関数ではなくて，2個のスピン波は互いに散乱する．どのようにして2個のスピン波が相互作用するのか調べよう．定義により，$|\varphi_{n_1n_2}\rangle = |\varphi_{n_2n_1}\rangle$ は n_1 と n_2 でスピンが下向きの状態で，$|\varphi_{n_1n_1}\rangle = 0$ である．

$$\sqrt{N^2}H|\psi_{k_1k_2}\rangle = \sum_{n_1n_2} e^{ik_1n_1}e^{ik_2n_2}H|\varphi_{n_1n_2}\rangle$$

を計算しよう．ここでは，$H|\varphi_{n_1n_2}\rangle$ を

(i) n_1 と n_2 が離れている，つまり，$n_2 \neq n_1, n_2 \neq n_1+1, n_2 \neq n_1-1$ のとき．

(ii) $n_2 = n_1+1$ のとき．

(iii) $n_2 = n_1-1$ のとき．

(iv) $n_2 = n_1$ のとき．この場合は，$|\varphi_{n_1n_1}\rangle = 0$ である．

の4通りの場合について計算する．(i) の場合は

$$\begin{aligned} H|\varphi_{n_1n_2}\rangle = &-2A\Big[\big(|\varphi_{n_1+1,n_2}\rangle - |\varphi_{n_1,n_2}\rangle\big) + \big(|\varphi_{n_1-1,n_2}\rangle - |\varphi_{n_1,n_2}\rangle\big) \\ &+ \big(|\varphi_{n_1,n_2+1}\rangle - |\varphi_{n_1,n_2}\rangle\big) + \big(|\varphi_{n_1,n_2-1}\rangle - |\varphi_{n_1,n_2}\rangle\big)\Big] \end{aligned} \tag{7.89}$$

となる．(ii) の場合は，

$$H|\varphi_{n,n+1}\rangle = -2A\big[(|\varphi_{n-1,n+1}\rangle - |\varphi_{n,n+1}\rangle) + (|\varphi_{n,n+2}\rangle - |\varphi_{n,n+1}\rangle)\big]$$

となる．式 (7.89) と合わせるため，上の式を

$$\begin{aligned} H|\varphi_{n,n+1}\rangle =& -2A\big[-2|\varphi_{n,n+1}\rangle + (|\varphi_{n-1,n+1}\rangle - |\varphi_{n,n+1}\rangle) \\ & + (|\varphi_{n,n+2}\rangle - |\varphi_{n,n+1}\rangle)\big] - 4A|\varphi_{n,n+1}\rangle \end{aligned} \tag{7.90}$$

の形に書く．ここで，角かっこ [ ] の中の項は，式 (7.89) で $n_2 = n_1 + 1$ としたときと一致する．同様に，(iii) の場合は，

$$\begin{aligned} H|\varphi_{n,n-1}\rangle =& -2A\big[-2|\varphi_{n,n-1}\rangle + (|\varphi_{n,n-2}\rangle - |\varphi_{n,n-1}\rangle) \\ & + (|\varphi_{n+1,n-1}\rangle - |\varphi_{n,n-1}\rangle)\big] - 4A|\varphi_{n,n-1}\rangle \end{aligned} \tag{7.91}$$

となる．(iv) の場合は，

$$\begin{aligned} H|\varphi_{n,n}\rangle =&0 \\ =& -2A\big[|\varphi_{n+1,n}\rangle + |\varphi_{n-1,n}\rangle + |\varphi_{n,n+1}\rangle + |\varphi_{n,n-1}\rangle\big] \\ & + 4A\big[|\varphi_{n,n+1}\rangle + |\varphi_{n,n-1}\rangle\big] \end{aligned} \tag{7.92}$$

となり，最初の項は，式 (7.89) で $n_2 = n_1$ としたときと一致する．

式 (7.89) から (7.92) までを $\sqrt{N^2}H|\psi_{k_1k_2}\rangle$ の計算に用いる際，式 (7.90), (7.91), (7.92) の最初の項と式 (7.89) を合わせた部分は，式 (7.89) について制限なしに n_1 と n_2 についての和をとったものになる．つまり，

$$\begin{aligned} \sqrt{N^2}H|\psi_{k_1k_2}\rangle =& -2A\sum_{n_1n_2} e^{i(k_1n_1+k_2n_2)}|\varphi_{n_1n_2}\rangle\big[(e^{ik_1}-1) + (e^{-ik_1}-1) \\ & + (e^{ik_2}-1) + (e^{-ik_2}-1)\big] \\ & - 4A\sum_n \big[e^{i(k_1n+k_2(n+1))}|\varphi_{n,n+1}\rangle + e^{i(k_1n+k_2(n-1))}|\varphi_{n,n-1}\rangle \\ & - e^{i(k_1n+k_2n)}(|\varphi_{n,n+1}\rangle + |\varphi_{n,n-1}\rangle)\big] \\ =& 4A\big[(1-\cos k_1) + (1-\cos k_2)\big]\sqrt{N^2}|\psi_{k_1k_2}\rangle + \sqrt{N^2}|\chi\rangle \end{aligned} \tag{7.93}$$

となる.「おつりの項」$|\chi\rangle$ は,

$$\sqrt{N^2}|\chi\rangle = -4A\sum_n e^{i(k_1+k_2)n}(e^{ik_1}+e^{ik_2}-1-e^{i(k_1+k_2)})|\varphi_{n,n+1}\rangle \quad (7.94)$$

と書ける．式 (7.93) の最初の項は，式 (7.88) にあるような n についての 2 重和である．一方，式 (7.94) は n についての 1 重の和である．したがって，式 (7.93) の第 2 項は，この式の第 1 項に見られる 2 個のスピン波の散乱を表しているとみなすことができる.

$|\psi_{k_1k_2}\rangle$ に H を作用すると新しい状態が現れるが，それらは，依然 2 つのスピンが反転した状態の線形結合であることに注意しよう．つまり，2 個のスピン波が衝突すると，2 個のスピン波が出てくるということである.

式 (7.87) を用いると，式 (7.93) は,

$$H|\psi_{k_1k_2}\rangle = (E_{k_1}+E_{k_2})|\psi_{k_1k_2}\rangle + |\chi\rangle \quad (7.95)$$

と書ける．ここで,

$$|\chi\rangle = -\frac{4A}{\sqrt{N^2}}\sum_n e^{i(k_1+k_2)n}\xi|\varphi_{n,n+1}\rangle \quad (7.96)$$

であり,

$$\xi = e^{ik_2}+e^{ik_1}-1-e^{i(k_1+k_2)} \quad (7.97)$$

とおいた.

7.8　非直交性

一般的な散乱理論によれば，散乱断面積 σ は,

$$\sigma v = \frac{2\pi}{\hbar}|M_{\mathrm{fi}}|^2 \times \frac{(\text{終状態の数})}{\Delta E} \quad (7.98)$$

を満たす．ここで，v は衝突粒子の速さである．摂動論によれば,

$$M_{\mathrm{fi}} = H'_{\mathrm{fi}} + \sum_{n\neq \mathrm{i}} \frac{H'_{\mathrm{f}n}H'_{n\mathrm{i}}}{E_{\mathrm{i}}-E_n} + \cdots \quad (7.99)$$

であり，H'_{fi} は，摂動ハミルトニアンの始状態と終状態の間の行列要素である．この節では，式 (7.99) の最初の項のみに議論を限定する.

ここでは，

$$E_{k_1} + E_{k_2} = E_{L_1} + E_{L_2} \tag{7.100}$$

を満たすような，始状態 $|\psi_{k_1k_2}\rangle$ から，終状態 $|\psi_{L_1L_2}\rangle$ への散乱について考える．そうすると，式 (7.99) はそのままでは用いることができない．というのは，状態 $|\psi_{k_1k_2}\rangle$ は互いに直交していないからである．これは，以下のようにして示せる．式 (7.88) を用いて，内積

$$\langle\psi_{L_1L_2}|\psi_{k_1k_2}\rangle = \frac{1}{N^2}\sum_{n_1n_2}\sum_{n_1'n_2'} e^{i(k_1n_1+k_2n_2-L_1n_1'-L_2n_2')}\langle\varphi_{n_1'n_2'}|\varphi_{n_1n_2}\rangle \tag{7.101}$$

を計算する．$|\varphi_{n_1n_2}\rangle$ の定義より，

$$\langle\varphi_{n_1'n_2'}|\varphi_{n_1n_2}\rangle = \begin{cases} 1 & (n_1' = n_1 \neq n_2 = n_2' \text{ または } n_1' = n_2 \neq n_1 = n_2') \\ 0 & (\text{上記以外，} n_1' = n_1 = n_2 = n_2' \text{を含む}) \end{cases} \tag{7.102}$$

であることが分かる．よって，

$$\begin{aligned}\langle\psi_{L_1L_2}|\psi_{k_1k_2}\rangle =& \frac{1}{N^2}\sum_{n_1n_2}\left\{e^{i[(k_1-L_1)n_1+(k_2-L_2)n_2]} + e^{i[(k_1-L_2)n_1+(k_2-L_1)n_2]}\right\} \\ &- \frac{2}{N^2}\sum_{n} e^{i(k_1+k_2-L_1-L_2)n}\end{aligned} \tag{7.103}$$

と書ける．式 (7.103) の最初の項で n_1, n_2 は制約なしに和をとるので，

$$\frac{1}{N^2}\sum_{n_1n_2} e^{i[(k_1-L_1)n_1+(k_2-L_2)n_2]} = \begin{cases} 1 & (k_1 = L_1,\ k_2 = L_2) \\ 0 & (\text{上記以外}) \end{cases} \tag{7.104}$$

となる．式 (7.103) の第 2 項が仮になければ，この式は $\psi_{k_1k_2}$ の直交性を示している．もし，k_1, k_2 が L_1, L_2 に等しくないが，“0” を任意の整数に 2π を掛けたものとして

$$k_1 + k_2 - L_1 - L_2 = \text{“0”} \tag{7.105}$$

を満たすとする．このときは，式 (7.103) の最初の和の項は消えるが，第 2 の和の項は $-2/N$ だけ寄与する．よって，$|\psi_{k_1k_2}\rangle$ は厳密には互いに直交していない．

散乱振幅を計算するため，摂動ハミルトニアン

$$H' = H - (E_{k_1} + E_{k_2}) \tag{7.106}$$

を用い，式 (7.99) の最初の項を考慮する．よって，式 (7.95) を用いると，

$$M_{\text{fi}} = \langle \psi_{L_1 L_2} | \big(H - (E_{k_1} + E_{k_2})\big) | \psi_{k_1 k_2} \rangle = \langle \psi_{L_1 L_2} | \chi \rangle \tag{7.107}$$

となる．式 (7.96), (7.88) を使って，

$$\begin{aligned} M_{\text{fi}} &= -\frac{4A}{N^2} \sum_n \sum_{n_1 n_2} e^{i(k_1+k_2)n} e^{-i(L_1 n_1 + L_2 n_2)} \xi \langle \varphi_{n_1 n_2} | \varphi_{n,n+1} \rangle \\ &= -\frac{4A}{N^2} \sum_n e^{i(k_1+k_2-L_1-L_2)n} (e^{-iL_2} + e^{-iL_1}) \xi \end{aligned} \tag{7.108}$$

となるのが分かる．というのは，

$$\langle \varphi_{n_1 n_2} | \varphi_{n,n+1} \rangle = \begin{cases} 1 & (n_1 = n,\ n_2 = n+1 \text{ または } n_1 = n+1,\ n_2 = n) \\ 0 & (\text{上記以外}) \end{cases}$$

となるからである．さらに，式 (7.108) で，

$$\sum_n e^{i(k_1+k_2-L_1-L_2)n} = \begin{cases} N & (k_1 + k_2 = L_1 + L_2 + \text{“0” のとき}) \\ 0 & (\text{上記以外}) \end{cases}$$

となる．よって，式 (7.97) を用いて，$k_1 + k_2 = L_1 + L_2 +$“0” のとき

$$M_{\text{fi}} = -\frac{4A}{N^2} (e^{-iL_1} + e^{-iL_2})(e^{ik_2} + e^{ik_1} - 1 - e^{i(k_1+k_2)}) \tag{7.109}$$

を得る．k と L の間の関係式 (7.105) と，式 (7.100) より M_{fi} が k と L について対称であることが分かる．

M_{fi} を小さい k_i で展開すると，

$$|M|^2 \sim (\boldsymbol{k}_1 \cdot \boldsymbol{k}_2)^2$$

となる．よって，$\boldsymbol{k}_i$ が大きくないかぎり，散乱断面積は小さい．

7.9 演算子法

スピン波のハミルトニアンを生成消滅演算子を用いて書き直すことができる．スピン演算子 σ_x と σ_y を用いて，σ_+ と σ_- を

$$\sigma_+ = \frac{\sigma_x + i\sigma_y}{2}, \qquad \sigma_- = \frac{\sigma_x - i\sigma_y}{2} \tag{7.110}$$

のように定義する．

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{7.111}$$

であったことを思い出すと，

$$\sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.112}$$

が得られる．

$$\sigma_+\sigma_- = \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}\sigma_z \tag{7.113}$$

は容易に示せる．

$|\varphi_0\rangle$ をスピンが全て上を向いている「真空」状態とすると，位置 $\boldsymbol{N}$ でスピンが下向きの状態 $|\varphi_{\boldsymbol{N}}\rangle$ は，

$$|\varphi_{\boldsymbol{N}}\rangle = \sigma_{\boldsymbol{N}-}|\varphi_0\rangle \tag{7.114}$$

と書くことができる．式 (7.86) の（3 次元に一般化された）状態 $|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle$ は

$$|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{N}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{N}}\sigma_{\boldsymbol{N}-}\right)|\varphi_0\rangle = a_{\boldsymbol{k}}^\dagger|\varphi_0\rangle \tag{7.115}$$

と表すことができる．ここで，マグノンの生成演算子を

$$a_{\boldsymbol{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{N}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{N}}\sigma_{\boldsymbol{N}-} \tag{7.116}$$

と定義した．そうすると，消滅演算子は，

$$a_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{N}} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{N}}\sigma_{\boldsymbol{N}+} \tag{7.117}$$

となる．さらに，式 (7.88) の $|\psi_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2}\rangle$ は，

$$|\psi_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2}\rangle = a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1} a^\dagger_{\boldsymbol{k}_2}|\varphi_0\rangle \tag{7.118}$$

となる．これが正しいことを確かめるには，

$$\sigma_-\sigma_- = 0$$

であることを思い起こそう．式 (7.117) は $\sigma_{\boldsymbol{N}+}$ について解くことができて，

$$\sigma_{\boldsymbol{N}+} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{N}} a_{\boldsymbol{k}} \tag{7.119}$$

となる．

式 (7.83) のハミルトニアンは，$p^{\boldsymbol{N},\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}$ を含んでおり，これは，$\sigma_{\boldsymbol{N}} \cdot \sigma_{\boldsymbol{N}+\boldsymbol{M}}$，つまり，

$$\sigma^1_x\sigma^2_x + \sigma^1_y\sigma^2_y + \sigma^1_z\sigma^2_z$$

といった形の項を含んでいる．この式の最初の2つの項は2個の a の積で書き直すことができる．式 (7.113) の結果から，最後の項は4個の a の積に相当することが分かる．

今度は，a が

$$[a_{\boldsymbol{k}}, a^\dagger_{\boldsymbol{L}}] = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{L}} \tag{7.120}$$

のような交換関係を満たすかどうか調べよう．答えは否で，これは $\psi_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2}$ が互いに直交していないことと関連している．式 (7.120) が正しくないことを式 (7.116), (7.117) と $[\sigma_+, \sigma_-] = \sigma_z$ を合わせて用いることにより示すことができる．つまり，

$$\begin{aligned}
[a_{\boldsymbol{k}}, a^\dagger_{\boldsymbol{L}}] =& \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{N}_1\boldsymbol{N}_2} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{N}_1} e^{i\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{N}_2}[\sigma_{\boldsymbol{N}_1+}, \sigma_{\boldsymbol{N}_2-}] \\
=& \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{N}} e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{L})\cdot\boldsymbol{N}}\sigma_{\boldsymbol{N}z} \\
=& \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{L}} + \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{N}} e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{L})\cdot\boldsymbol{N}}(\sigma_{\boldsymbol{N}z} - 1)
\end{aligned} \tag{7.121}$$

となる．ここで，

$$\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{N}} e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{L})\cdot\boldsymbol{N}} = \delta_{\boldsymbol{kL}}$$

を用いた．式 (7.121) の第 2 項により，式 (7.120) は厳密には成り立たない．しかし，第 2 項は下向きスピンが数個しかない場合，値としては，$1/N$ のオーダーである．

7.10　スピン波の散乱—振動子との類似性

図 7.3 は運動量 $\boldsymbol{K}_1$, $\boldsymbol{K}_2$ の 2 個のスピン波の相互作用と，運動量 $\boldsymbol{L}_1$, $\boldsymbol{L}_2$ の 2 個のスピン波の「出現」を示している．散乱行列は，

$$M_{\rm fi} = -2A\sum_{\boldsymbol{M}} e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{M}}(1-e^{-i\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{K}_2})(1-e^{i\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{K}_1}) \tag{7.122}$$

のように与えられる．小さい $\boldsymbol{K}_1$, $\boldsymbol{K}_2$ に対して，$M_{\rm fi} = K_1K_2 \sim K^2$ である．散乱断面積 σ は近似的に

$$\sigma \sim |M|^2 \sim K^4 \tag{7.123}$$

となる．温度 T のとき，$\hbar^2K^2/2\mu = k_bT$ であり，$K^2 \approx T$ である．式 (7.122) と (7.123) から，$\sigma \sim T^2$ となる．通常の粒子について，$M_{\rm fi} \sim 1$ であり，よって，この場合は $\sigma \sim 1$ となり，ビリアル係数は $b_2 \sim T^{1/2}$ となる．しかし，スピン波に関しては，$\sigma \sim T^2$ であるので

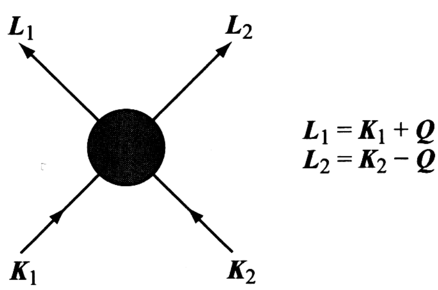


図 7.3　2 個のスピン波の散乱.

$$b_2 \sim T^{5/2} \tag{7.124}$$

である.

ビリアル展開をするにあたって，まず，独立なスピン波を考え，次の項に関しては2粒子の衝突，そして3粒子の衝突と順次考えていくのはもっともらしい．このようなもっともらしさの議論は,「調和振動子との類推」を用いれば厳密に取り扱える.

この類推において，i番目のスピンが下向きの状態に対応して，i番目の振動子が第1励起状態にあり，他は励起されていない**振動子**状態を考える．したがって，00100は$\alpha\alpha\beta\alpha\alpha$に対応し，他も同様である．$\alpha_{\boldsymbol{N}}^\dagger$を振動子の生成演算子としよう．つまり$\alpha_{\boldsymbol{N}}^\dagger$は，$\boldsymbol{N}$番目の振動子にフォノン（ともいうべきもの）を生成する.

$$a_{\boldsymbol{K}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{N}} \alpha_{\boldsymbol{N}}^\dagger e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{N}} \tag{7.125}$$

とする.（**スピン**波の）真のハミルトニアンHは,

$$H(\alpha\alpha\beta\alpha\alpha) \to \begin{matrix} (\alpha\beta\alpha\alpha\alpha) \\ (\alpha\alpha\alpha\beta\alpha) \end{matrix} \tag{7.126}$$

のように振る舞う．振動子に対する疑似的なH，つまり,

$$H(00100) \to \begin{matrix} (01000) \\ (00010) \end{matrix}$$

となるHを作りたい．いま,

$$\begin{aligned} H &= -\sum_i [-2A(\alpha_{i+1}^\dagger \alpha_i - \alpha_i^\dagger \alpha_i) - 2A(\alpha_{i-1}^\dagger \alpha_i - \alpha_i^\dagger \alpha_i)] \\ &= -\sum_{\boldsymbol{N},\boldsymbol{M}} A_{\boldsymbol{M}}(\alpha_{\boldsymbol{M}+\boldsymbol{N}}^\dagger - \alpha_{\boldsymbol{N}}^\dagger)\alpha_{\boldsymbol{N}} = \sum_{\boldsymbol{K}} \varepsilon_{\boldsymbol{K}} a_{\boldsymbol{K}}^\dagger a_{\boldsymbol{K}} \end{aligned} \tag{7.127}$$

とする．ここで,

$$\varepsilon_{\boldsymbol{K}} = -\sum_{\boldsymbol{M}} A_{\boldsymbol{M}}(e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{M}} - 1)$$

である．βが1つだけであれば，これでよい．しかし,

$$H(\alpha\alpha\beta\beta\alpha\alpha) \rightarrow \begin{array}{c}(\alpha\beta\alpha\beta\alpha\alpha)\\(\alpha\alpha\beta\alpha\beta\alpha)\end{array} \tag{7.128}$$

のような場合を考えてみるとよい．式 (7.127) で定義されているハミルトニアンは，

$$\begin{aligned} H(001100) \rightarrow\ & (010100)\\ & (001010)\\ \sqrt{2}\,& (000200) \leftarrow\\ \sqrt{2}\,& (002000) \leftarrow \end{aligned} \tag{7.129}$$

のように，異なった振る舞いをする．式 (7.129) で，矢印をつけた状態は，式 (7.128) では対応するものがないことに注意しよう．よって，矢印をつけた項を消すような項を H に追加しなければならない．つまり，

$$H'(001100) \rightarrow \begin{array}{c}(010100)\\(001010)\end{array}$$

となるような，新しいハミルトニアン $H' = H + \Delta$ を定義したい．よって，Δ は，

$$\Delta(001100) \rightarrow \begin{array}{c}-\sqrt{2}(000200)\\-\sqrt{2}(002000)\end{array}$$

のように振る舞うように H に追加されるので

$$\Delta = \sum_i 2A[\alpha_{i+1}^\dagger\alpha_{i+1}^\dagger\alpha_{i+1}\alpha_i - \alpha_{i+1}^\dagger\alpha_i^\dagger\alpha_{i+1}\alpha_i] \tag{7.130}$$

が必要な新しい項である．例えば，$\alpha_{i+1}\alpha_i$ により隣接する 2 つのフォノン i, $i+1$ が消滅し，$\alpha_{i+1}^\dagger\alpha_{i+1}^\dagger$ で $i+1$ に 2 つのフォノンが生成する．

上で定義した，$H' = H + \Delta$ はエルミート演算子ではなく，$\alpha_{i+1}^\dagger\alpha_i^\dagger\alpha_i\alpha_i$ のような項を追加しなければならない．H は β が 1 つしかない状態について考えるのであれば，スピン系との対応関係は厳密であり，H' は 2 つ以内の β であれば厳密であり，というふうに精密化を進めていける[8]．

(00200) のエネルギーが E_l で，$e^{-\beta E_l}$ が無視できない寄与をするときは，

---

[8] ［訳注］ホルシュタイン (Holstein)–プリマコフ (Primakoff) の方法を用いると $1/S$ の級数の展開係数として生成消滅演算子についての高次項を順次求めていくことができる．例えば，芳田奎著『磁性』岩波書店 (1991) の 8.3 節などを参照．

分配関数 $\sum_n e^{-\beta E_n}$ を構成する際に，この $e^{-\beta E_l}$ の項を取り除かなければならないことに注意しよう．

練習問題　反交換関係を満たす $\alpha_{\boldsymbol{N}}$，$\alpha_{\boldsymbol{N}}^{\dagger}$ を使えば，2個以上の「粒子」を持った状態についての問題を解決できると思われる．どこに困難があるのだろうか？

第8章　ポーラロン

8.1　序論

イオン結晶中の電子は，そのまわりの格子を分極させる．この相互作用は電子のエネルギーを変え，またさらに電子が動けば，分極の状態も電子とともに動くに違いない．格子の歪みを伴って動く電子は，ときとして**ポーラロン**と呼ばれている．ポーラロンの有効質量は電子のそれよりも大きい．このような電子のエネルギーと有効質量を計算してみよう．

格子振動のないときでも，電子に作用する（周期的）ポテンシャルが存在する．このポテンシャルは，その存在の下で，電子が有効質量 M を持つ自由電子のように振る舞うと仮定することで，近似的に取り扱う．したがって，格子振動のないとき，電子のエネルギーは，電子の運動量を P として $P^2/2M$ で与えられる．

結晶中における格子振動の分散関係が図 8.1 に示されるとおりであったことを思い出そう．

ここで考えるのは，光学分岐，すなわち正イオンが隣の負イオンとは逆の方向に動いている場合の分岐が，ほとんど一定となる領域である．

誘電率の角周波数依存性を考えると（図 8.2），格子振動が重要になる誘電率曲線の部分が，考察の対象になる．

結晶格子を，各 $\boldsymbol{x}$ に単位格子を持つ連続体と考えよう．格子振動は 6.10 節に従って量子化され，同じ節の式 (6.201) により離散格子から連続体へ変換される．ハミルトニアンを書き下す前に，どの振動モードが実際に電子と相

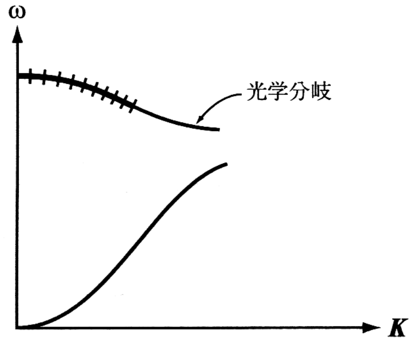


図 8.1 結晶中における格子振動の分散関係.

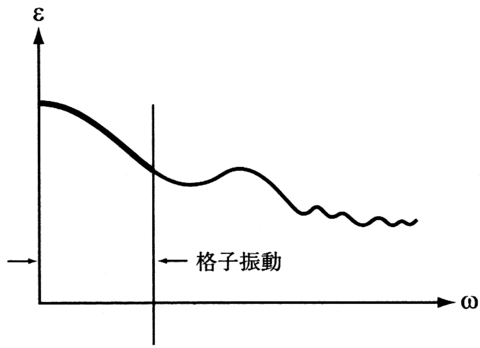


図 8.2 誘電率の角周波数依存性.

互作用するかを考えてみよう．この問題では他のモードは無視してよい．

6.10 節の表記を用い，歪みのない格子の下で電子の感じるポテンシャルはゼロにとるか，あるいはすでに述べたように電子の質量に繰り込むことで考慮する．格子が変位すると，電子の感じるポテンシャル $\Delta V_1(\boldsymbol{x})$ は，変位により生じた電荷密度 $\rho(\boldsymbol{x})$，つまり，分極 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})$ により生ずるので，

$$\nabla^2 \Delta V_1(\boldsymbol{x}) = e\rho(\boldsymbol{x}) = -e\nabla \cdot \boldsymbol{P}(\boldsymbol{x}) \tag{8.1}$$

である（ここで電子の電荷を $-e$ とした）．結晶格子の各単位格子には，正イオンと負イオンが 1 個ずつあると仮定すると，各波数 $\boldsymbol{K}$ に対し 6 つの振動モードが存在する．このうち 3 つのモードでは，両イオンが同じ方向に同

じ距離を動く．$\boldsymbol{K} \to \boldsymbol{0}$ で，これらのモードは結晶全体の並進移動に近づき，$\omega(\boldsymbol{K}) \to 0$ となる．このようなモードは，分極 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})$ には大した寄与をしない．他の 3 つのモードでは，各単位格子中で正負のイオンが逆の方向に動き，モードの振幅に比例した分極を形成する．これらのモードでは，$\boldsymbol{K} \to \boldsymbol{0}$ で，ω はゼロではない値に近づく．ここで，全ての $\boldsymbol{K}$ に対し $\omega(\boldsymbol{K}) = \omega$ と近似しよう．つまり，角周波数は波数に依存しないと仮定する．

$a^\dagger(\boldsymbol{K}, a)$ をフォノンの生成演算子としよう．式 (6.200), (6.202)（$A^\dagger(\boldsymbol{k}, a)$ がフォノンの生成演算子であった）との類推により，分極（変位に比例するにちがいない）が，

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x}) = \alpha' \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^{3} \left[a(\boldsymbol{K}, a) e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{x}} \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{K},a} + a^\dagger(\boldsymbol{K}, a) e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{x}} \boldsymbol{e}^*_{\boldsymbol{K},a} \right]$$

の形をしていることが分かる．ここで α' は実定数である．このとき電荷密度は，

$$\begin{aligned} \rho(\boldsymbol{x}) &= -\nabla \cdot \boldsymbol{P}(\boldsymbol{x}) \\ &= i\alpha' \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^{3} \left[a(\boldsymbol{K}, a) e^{i\boldsymbol{K}\boldsymbol{x}} \boldsymbol{K} \cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{K},a} - a^\dagger(\boldsymbol{K}, a) e^{-i\boldsymbol{K}\boldsymbol{x}} \boldsymbol{K} \cdot \boldsymbol{e}^*_{\boldsymbol{K},a} \right] \end{aligned}$$

となる．

十分よい近似で，$\boldsymbol{K}$ の方向に平行な 1 つの $\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{K},a}$（縦光学的モード），および，$\boldsymbol{K}$ に垂直な 2 つの $\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{K},a}$ （横光学的モード）があるとしてよい．実際にはこれらの角周波数は異なっており，結晶の静誘電率，高周波誘電率をそれぞれ $\varepsilon_0, \varepsilon_\infty$ とすると，その比は $(\varepsilon_0/\varepsilon_\infty)^{1/2}$ である．縦モード $(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{K},a} \| \boldsymbol{K})$ だけが $\rho(\boldsymbol{x})$ に寄与する．このモードの生成演算子を単に $a^\dagger_{\boldsymbol{K}}$ で表し，他のモードを無視すると，

$$\rho(\boldsymbol{x}) = i\alpha' \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} K \left[a_{\boldsymbol{K}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{x}} - a^\dagger_{\boldsymbol{K}} e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{x}} \right] \tag{8.2}$$

となり，式 (8.1) から，格子振動による電子のポテンシャルエネルギーは，

$$\Delta V_1(\boldsymbol{x}) = -ie\alpha' \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{K} \left[a_{\boldsymbol{K}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{x}} - a^\dagger_{\boldsymbol{K}} e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{x}} \right]$$

$$= i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\left(\frac{\hbar^5\omega^3}{M}\right)^{1/4}\int\frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3}\frac{1}{K}\left[a^\dagger_{\boldsymbol{K}}e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{x}} - a_{\boldsymbol{K}}e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{x}}\right] \tag{8.3}$$

となる[1]. ここで α は次元を持たない定数であり,

$$\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right)\frac{e^2}{\hbar\omega}\left(\frac{2M\omega}{\hbar}\right)^{1/2} \tag{8.4}$$

であることを示すことができる. ここで再び ε_0, ε_∞ は, それぞれ結晶の静誘電率, 高周波誘電率である. NaCl のように典型的な場合 α は約 5 であり, 一般的に 1 から 20 の間の値をとる.

運動量演算子 $\boldsymbol{P}$ を持つ電子 1 個だけを考え, 縦光学的モード以外の格子振動のモードを無視すると（仮定により, それらは電子とは相互作用しない）, 自由電子と格子に対するハミルトニアンは,

$$H_{\rm el} + H_{\rm osc} = \frac{P^2}{2M} + \hbar\omega\int\frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3}a^\dagger_{\boldsymbol{K}}a_{\boldsymbol{K}} \tag{8.5}$$

となる.

続く節での計算を少し簡単にするために, $\hbar = M = \omega = 1$ となるような単位を用いる. またときとして,

$$\sum_{\boldsymbol{K}} = \int\frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3}, \qquad \delta_{\boldsymbol{K}\boldsymbol{K}'} = (2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}') \tag{*}$$

の表記を用いることにしよう[2].

上に述べた（フレーリッヒ (Fröhlich) による）仮定[3]の下で, 問題は次のハミルトニアン

$$H = \frac{1}{2}P^2 + \sum_{\boldsymbol{K}}a^\dagger_{\boldsymbol{K}}a_{\boldsymbol{K}} + i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\sum_{\boldsymbol{K}}\frac{1}{K}\left[a^\dagger_{\boldsymbol{K}}e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}} - a_{\boldsymbol{K}}e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}}\right] \tag{8.6}$$

---

1 ［訳注］原著のまま残しておくが, 積分の前の係数は, 実際は $i(2\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\left(\frac{\hbar^5\omega^3V^2}{M}\right)^{1/4}$ が正しく（V は体積）, この時点では $\sqrt{2V}$ だけ間違っている. $\sqrt{2}$ については, 式 (8.10) および 285 ページの式 (†) の時点で訂正されるため最終結果としては合っている. 該当箇所にも訳注をつけてあるので, 読者自身で注意して修正してほしい. また 3 つ下の式 (*) からも分かるように $V = 1$ としている. ハミルトニアンの導出については例えば, ハーケン著（松原武生, 村尾剛訳）『固体の場の量子論（下）』吉岡書店 (1978) の第 V 章などを参照せよ.

2 ［訳注］ここでは $V = 1$ としている. 一般的には $\sum_{\boldsymbol{K}} = V\int\frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3}$, $\delta_{\boldsymbol{K}\boldsymbol{K}'} = \frac{(2\pi)^3}{V}\delta^3(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}')$ となる.

3 ［原注］H. Fröhlich, *Adv. in Physics* **3**, 325 (1954).

の性質を求めることに帰着する．ここで $\boldsymbol{X}$ は電子の位置ベクトル，$\boldsymbol{P}$ はその共役運動量，$a^\dagger_{\boldsymbol{K}}$, $a_{\boldsymbol{K}}$ は，運動量 $\boldsymbol{K}$ を持つフォノンの生成消滅演算子である．

ポーラロンの問題は特別重要なものではないが，ここでそれを数学の問題に帰着させた．この数学上の問題を解くのに用いる方法は，同じような性質を持つ他の問題にも適用できる．この方法は任意の強さの相互作用に対して有効であるが，まず，任意の強さの相互作用に対する結果と比較できるように，α は小さいとして通常の摂動論により解を求め，次に，電子がかなり速く動いているときに何が生ずるかについて述べる．

8.2　ポーラロン問題の摂動論的取り扱い

もともとは格子振動がなかったとして，それからの摂動エネルギー ΔE_0 を求めよう．ハミルトニアンを $H = H_0 + H'$ に分けて，

$$H_0 = \frac{1}{2}P^2 + \sum_{\boldsymbol{K}} a^\dagger_{\boldsymbol{K}} a_{\boldsymbol{K}},$$

$$H' = i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2} \sum_{\boldsymbol{K}} \frac{1}{K}\left[a^\dagger_{\boldsymbol{K}} e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}} - a_{\boldsymbol{K}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}}\right]$$

とすると，

$$\Delta E_0 = H'_{00} + \sum_n \frac{H'_{0n}H'_{n0}}{E^0_0 - E^0_n} + \cdots \tag{8.7}$$

である．ここで，$H'_{mn} = \langle m|H'|n\rangle$, $|m\rangle$ と $|n\rangle$ は H_0 の固有状態，E^0_n は $|n\rangle$ に対する固有値である．

H' は状態に作用してフォノン数を変えるので $H'_{00} = 0$ である．運動量 $\boldsymbol{P}$ で運動する電子のエネルギーを考えるために，図 8.3 のダイアグラムを考えよう．ここで，始状態では運動量 $\boldsymbol{P}$ を持つ 1 個の電子が存在し，フォノンは存在しない．一方，中間状態では電子の運動量が $(\boldsymbol{P}-\boldsymbol{K})$ になり，運動量 $\boldsymbol{K}$ を持つ 1 個のフォノンが存在するので，エネルギー E^0_0, E^0_n は，

$$E^0_0 = \frac{P^2}{2},$$

$$E^0_n = \frac{(\boldsymbol{P}-\boldsymbol{K})^2}{2} + 1 \tag{8.8}$$

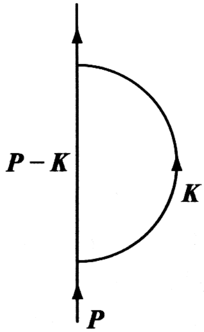


図 8.3　運動量 $\boldsymbol{P}-\boldsymbol{K}$ を持つ電子と運動量 $\boldsymbol{K}$ を持つフォノン．

となる．E_n^0 における "1" は，(ここで用いている単位での) フォノンのエネルギーである．始状態を $|\boldsymbol{P};0\rangle$ と書くと，

$$H'_{n0} = i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\langle n|\sum_{\boldsymbol{K}}\frac{1}{K}\left[a^\dagger_{\boldsymbol{K}}e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}} - a_{\boldsymbol{K}}e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}}\right]|\boldsymbol{P};0\rangle$$

より，$|n\rangle$ がフォノン 1 個と運動量 $\boldsymbol{P}'$ を持つ電子 1 個からなる状態でなければ，$H'_{n0}=0$ である．フォノンの運動量が $\boldsymbol{K}$ の場合，

$$\begin{aligned} H'_{n0} &= i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\langle \boldsymbol{P}';1_{\boldsymbol{K}}|a^\dagger_{\boldsymbol{K}}(1/K)e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}}|\boldsymbol{P};0\rangle \\ &= i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\langle \boldsymbol{P}';0|(1/K)e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}}|\boldsymbol{P};0\rangle \end{aligned}$$

であり[4]，$e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}}|\boldsymbol{P};0\rangle = |\boldsymbol{P}-\boldsymbol{K};0\rangle$ なので，$\boldsymbol{P}'$ は予想どおり $(\boldsymbol{P}-\boldsymbol{K})$ でなければならない．したがって，

$$H'_{n0} = i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}(1/K)\delta_{\boldsymbol{P}',\boldsymbol{P}-\boldsymbol{K}}, \tag{8.9}$$

$$\Delta E_0 = -\sqrt{2}\pi\alpha\sum_{\boldsymbol{K}}\frac{1}{K^2}\frac{1}{(\boldsymbol{P}-\boldsymbol{K})^2/2+1-P^2/2}\times 2 \tag{8.10}$$

となる．電子のスピンを考慮すると，運動量 $(\boldsymbol{P}-\boldsymbol{K})$ を持つ 2 つの中間状態が存在するので，因子 2 を掛けてある[5]．式 (8.10) を 3 次元に一般化し和

[4] ［訳注］後のために 1 行目を補った．なお，$1_{\boldsymbol{K}}$ は運動量 $\boldsymbol{K}$ を持つ 1 個のフォノンを意味する．

[5] ［訳注］フォノンの吸収・放出は電子のスピンを変えないので 2 を掛けてはいけない．274 ページの訳注 1 を参照せよ．

を積分で書くと，

$$\Delta E_0 = -2\sqrt{2}\pi\alpha \int \frac{2\,d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{K^2(K^2 - 2\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{K} + 2)} \tag{8.11}$$

を得る．この積分を計算するのに公式

$$\frac{1}{ab} = \int_0^1 \frac{dx}{[ax + b(1-x)]^2} \tag{8.12}$$

を用いよう．$b = K^2$, $a = K^2 - 2\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{K} + 2$ とすれば，式 (8.11) は，

$$\begin{aligned}\Delta E_0 &= -4\sqrt{2}\pi\alpha \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \int_0^1 \frac{dx}{[x(K^2 - 2\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{K} + 2) + (1-x)K^2]^2} \\ &= -4\sqrt{2}\pi\alpha \int_0^1 dx \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{(K^2 - 2x\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{K} + 2x)^2} \\ &= -4\sqrt{2}\pi\alpha \int_0^1 dx \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{[(\boldsymbol{K} - x\boldsymbol{P})^2 + (2x - x^2P^2)]^2}\end{aligned}$$

と書ける．ここで積分

$$\int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{(K^2 + a)^2} = \frac{1}{8\pi\sqrt{a}}$$

を用いると，

$$\begin{aligned}\Delta E_0 &= -4\sqrt{2}\pi\alpha \int_0^1 \frac{dx}{8\pi\sqrt{2x - x^2P^2}} \\ &= -\frac{4\sqrt{2}\pi\alpha}{8\pi} \frac{2}{P} \sin^{-1}\frac{P}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

となり，最終的に，

$$\Delta E_0 = -\alpha\frac{\sqrt{2}}{P} \sin^{-1}\frac{P}{\sqrt{2}} \tag{8.13}$$

を得る．

$P = 0$ のとき，式 (8.13) は，

$$\Delta E_0 = -\alpha \tag{8.14}$$

を与える．摂動展開をより高次まで行えば[6]，式 (8.14) は，

6 ［原注］E. Haga, *Progr. Theoret. Physics* (Japan) **11**, 449 (1954).

$$\Delta E_0 = -\alpha - 1.26(\alpha/10)^2$$

となる．これが電子が静止しているときの摂動エネルギーである．P が小さいときは，式 (8.13) を，

$$\Delta E_0 = -\alpha\frac{\sqrt{2}}{P}\left[\frac{P}{\sqrt{2}} + \frac{1}{6}\left(\frac{P}{\sqrt{2}}\right)^3 + \cdots\right] = -\alpha - \frac{P^2}{12}\alpha + \cdots \tag{8.15}$$

の形に展開でき，この摂動展開と運動エネルギーを合わせると，全エネルギーは，

$$E = \frac{P^2}{2} - \alpha - \frac{P^2}{12}\alpha + \cdots = \frac{P^2}{2(1+\alpha/6)} - \alpha + \cdots \tag{8.16}$$

となる．式 (8.16) は，電子の質量が，フォノンとの相互作用により $(1+\alpha/6)$ 倍に増えたことを示している．すなわち，

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m} = 1 + \frac{\alpha}{6} \tag{8.17}$$

である．

式 (8.13) において，$P > \sqrt{2}$ のとき ΔE_0 は虚数になる．このことは，チェレンコフ (Čerenkov) 放射と同じ意味において，フォノンを生成することによる電子のエネルギーの散逸を意味している．この崩壊効果に十分な P の最小値を見積もってみよう．明らかに，P が最小となりうる過程は，$\boldsymbol{P}$ が $\boldsymbol{K}$ に平行な場合である．図 8.4 に示すような場合を考えよう．エネルギー保存則

$$\frac{(\boldsymbol{P}-\boldsymbol{K})^2}{2} + 1 = \frac{P^2}{2} \tag{8.18}$$

から，

$$\frac{K}{2} + \frac{1}{K} = P \tag{8.19}$$

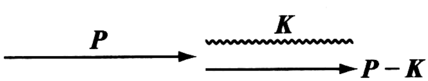


図 8.4　電子はフォノンを生成することでエネルギーを散逸する．

と書ける．式 (8.19) を満たすことのできる P の最小値は，左辺の最小値である $\sqrt{2}$ に相当し，式 (8.13) から予想されるように，

$$P \geq \sqrt{2} \tag{8.20}$$

が「チェレンコフ」効果の生ずる条件になる．

次にチェレンコフ効果が生ずる単位時間あたりの確率 R を計算しよう．R は，

$$R = \sum_{\text{終状態}} 2\pi |H'_{\mathrm{fi}}|^2 \delta(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}}) \tag{8.21}$$

で与えられる．始状態 i は運動量 $\boldsymbol{P}$ の電子 1 個からなり，終状態 f は運動量 $(\boldsymbol{P} - \boldsymbol{K})$ の電子 1 個と，運動量 $\boldsymbol{K}$ のフォノン 1 個からなる．式 (8.9) から，

$$H_{\mathrm{fi}} = \langle \boldsymbol{P}'; 1_{\boldsymbol{K}} | H' | \boldsymbol{P}; 0 \rangle = \frac{i}{K} (\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2} \delta_{\boldsymbol{P}', \boldsymbol{P}-\boldsymbol{K}}$$

である．ここで $1_{\boldsymbol{K}}$ は運動量 $\boldsymbol{K}$ を持つ 1 個のフォノンを意味する．よって，

$$R = \frac{1}{\tau} = 2\pi \int \frac{\sqrt{2}\pi\alpha}{K^2} \delta \left(\frac{(\boldsymbol{P} - \boldsymbol{K})^2}{2} + 1 - \frac{P^2}{2} \right) \frac{2\, d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \tag{8.22}$$

となる．δ 関数がエネルギー保存を保証している．

$$d^3\boldsymbol{K} = 4\pi K^2\, dK (d\Omega/4\pi)$$

と書けるので，θ を $\boldsymbol{P}$ と $\boldsymbol{K}$ のなす角とすれば，

$$R = 2\sqrt{2}\alpha \int \frac{d\Omega}{4\pi} \int dK\, \delta \left(-PK\cos\theta + \frac{K^2}{2} + 1 \right) \tag{8.23}$$

となる．

K_θ を，

$$-PK_\theta \cos\theta + \frac{K_\theta^2}{2} + 1 = 0 \tag{8.24}$$

の解とすれば，

$$\begin{aligned} &\int dK\, \delta \left(-PK\cos\theta + \frac{K^2}{2} + 1 \right) \\ &\qquad = \int dK\, \delta \left[\frac{1}{2} \left((K - P\cos\theta)^2 - (K_\theta - P\cos\theta)^2 \right) \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{2}{|K_\theta - P\cos\theta|}$$

と変換できるので，式 (8.23) は，

$$R = 4\sqrt{2}\alpha \int \frac{d\Omega}{4\pi|K_\theta - P\cos\theta|}$$

となる．入射電子の運動量 P が与えられれば，生成されるフォノンの K_θ は角度 θ の関数で，式 (8.24) で与えられる．上の積分を解いて，

$$R = 2\sqrt{2}\alpha \int_0^{P\cos\theta=\sqrt{2}} \frac{\sin\theta\, d\theta}{\sqrt{P^2\cos^2\theta - 2}} = 2\alpha\frac{\sqrt{2}}{P}\cosh^{-1}\frac{P}{\sqrt{2}} \tag{8.25}$$

を得る．$P/\sqrt{2} > 1$ より，

$$\sin^{-1}\frac{P}{\sqrt{2}} = \frac{\pi}{2} + i\cosh^{-1}\frac{P}{\sqrt{2}}$$

と書けることに注意しよう．したがって，式 (8.25) における $\cosh^{-1} P/\sqrt{2}$ は，式 (8.13) において得られた因子 $\sin^{-1} P/\sqrt{2}$ の虚部である．式 (8.13) と (8.25) の関係は次のようにして分かる．単位時間あたりの遷移確率が γ のとき，最初の状態に留まっている**確率振幅**は因子 $e^{-\gamma t/2}$ を持つ．そして時間に依存した波動関数は因子

$$e^{-(\gamma/2)t}e^{-iEt} = e^{-i(E-i\gamma/2)t}$$

を持つことになるので，$-\gamma/2$ はエネルギーの虚部である．式 (8.25) と (8.13) が一致するのは，両者とも α が小さいときの極限であり，共に摂動論的な考察に基づいているからである．

式 (8.25) が式 (8.13) と一致することは分かったけれども，式 (8.13) は $P < \sqrt{2}$ のときだけしか成立しないはずだ，との異論があるかもしれない．この状況は以下のようにして明確にすることができる．正確にいえば，式 (8.7) は，$E_n^0 = E_0^0$ のとき，あるいは，E_n^0 に関する和が E_0^0 の近傍で発散するときには成り立たない．概略的な図で書けば，式 (8.7) における和の各項は，図 8.5 に示されるような形をしている．E_0^0 近傍の範囲を処理する正しい方法は，摂動エネルギーを，

$$\Delta E_0 = \sum_n \frac{H'_{0n}H'_{n0}}{E_0^0 - E_n^0 + i\varepsilon} \tag{8.7$'$}$$

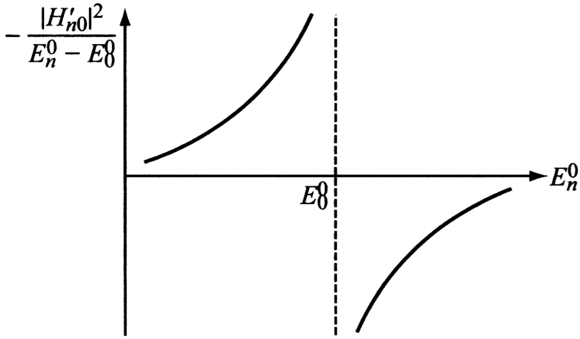


図 8.5　式 (8.7) における和の各項.

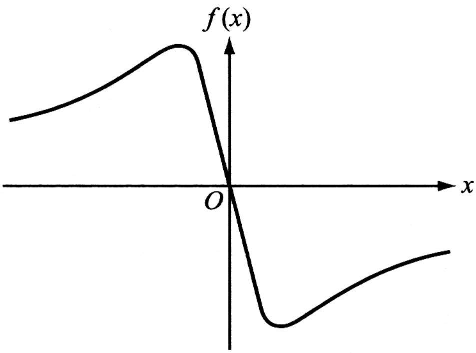


図 8.6　関数 $f(x) = -x/(x^2 + \varepsilon^2)$.

と書き，$\varepsilon \to 0$ の極限をとることである.

ここで，

$$\frac{1}{x + i\varepsilon} = \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2} - \frac{i\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2}$$

に注意しよう．最初の項は図 8.6 に示されるような形をしており，この項を用いることは，積分の際の主値をとることに等しい．一方虚部は，

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} dx = \pi$$

より，$\varepsilon \to 0$ の極限で δ 関数の π 倍に近づくので（図 8.7），

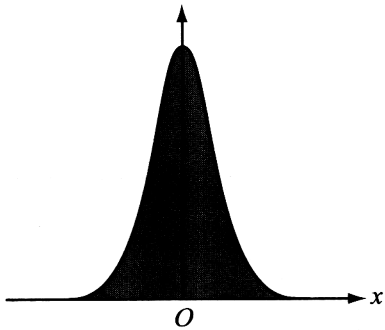


図 8.7　積分 $\int_{-\infty}^{\infty}(\varepsilon/(x^2+\varepsilon^2))\,dx=\pi$.

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{x+i\varepsilon}=P\left(\frac{1}{x}\right)-i\pi\delta(x) \tag{8.26}$$

と書ける．P は主値を意味する．したがって式 (8.7′) は，

$$\Delta E_0=\sum_{\substack{n\\ \text{主値}}}\frac{H'_{0n}H'_{n0}}{E_0^0-E_n^0}-i\pi\sum_f|H'_{f0}|^2\delta(E_f-E_0) \tag{8.27}$$

のように書ける．式 (8.27) は，式 (8.7) と (8.21) が一致していることを示している．式 (8.13) はもともと $P<\sqrt{2}$ に対して計算されたが，極を少しだけ上にずらすことで，暗黙のうちに解析接続されたわけである．

練習問題　低周波の音波に対しては，音速を C_s とすると，

$$\omega=KC_s$$

である．音の放射に対する P の臨界値を計算せよ．また，放出される音波の方向をエネルギーの関数として計算し，単位時間あたりの放射確率を見積もれ．

8.3　変分理論による考察のための定式化

分配関数は，

$$e^{-\beta F}=\mathrm{Tr}\,e^{-\beta H}=\sum_i e^{-\beta E_i} \tag{8.28}$$

と書ける．$\beta \to \infty$ のときは $e^{-\beta E_0}$ の項が支配的になるので，

$$\lim_{\beta\to\infty}\left[-\frac{1}{\beta}\log(\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H})\right] = E_{\min} \tag{8.29}$$

である．まず $E_{\min}$ を見積もるために，分配関数を計算する．特に β が大きい場合を考えよう．

経路積分の表現を用いると，分配関数は，

$$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} = \iint e^{-S}\mathscr{D}(\text{経路}) \tag{8.30}$$

と書ける．ただし，経路積分の表現では，ハミルトニアンが座標と運動量で書かれていなければならない．

H が生成消滅演算子で書かれているので，まずそれを座標と運動量で書き直す必要がある．結晶の運動を量子化する場合，生成消滅演算子は，

$$\begin{aligned} q_{\boldsymbol{K}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^\dagger_{\boldsymbol{K}} + a_{-\boldsymbol{K}}\right), \\ p_{\boldsymbol{K}} &= \frac{i}{\sqrt{2}}\left(a^\dagger_{-\boldsymbol{K}} - a_{\boldsymbol{K}}\right) \end{aligned} \tag{8.31}$$

となるように選ばなければならない．一方，電子とフォノンの相互作用は，

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{int}} &= i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\sum_{\boldsymbol{K}}\frac{1}{K}\left[a^\dagger_{\boldsymbol{K}}e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}} - a_{\boldsymbol{K}}e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}}\right] \\ &= i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\sum_{\boldsymbol{K}}\frac{1}{K}\left(a^\dagger_{-\boldsymbol{K}} - a_{\boldsymbol{K}}\right)e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}} \\ &= \sqrt{2}(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\sum_{\boldsymbol{K}}\frac{1}{K}p_{\boldsymbol{K}}e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}} \end{aligned}$$

となる．H_{int} に対する上の表式は適当ではないことが分かる．というのは，経路積分では，ポテンシャルを，運動量よりは座標の関数として表したいからである．結晶の運動を量子化する前か後で，(正準変換を用いて) 以下のように $q_{\boldsymbol{K}}$ と $p_{\boldsymbol{K}}$ の役目を交換することができる．

$a'_{\boldsymbol{K}} = -ia_{-\boldsymbol{K}}$ とし，$q'_{\boldsymbol{K}}$ と $p'_{\boldsymbol{K}}$ を式 (8.31) のように定義すれば，

$$q'_{\boldsymbol{K}} = p_{\boldsymbol{K}}, \qquad p'_{\boldsymbol{K}} = -q_{\boldsymbol{K}}$$

となることが分かる．その結果ハミルトニアンは（プライム記号をはずして），

$$H = \frac{1}{2}P^2 + \sum_{\boldsymbol{K}} \left(\frac{1}{2}p_{\boldsymbol{K}}^2 + \frac{1}{2}q_{\boldsymbol{K}}^2 \right) + \sqrt{2}(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2} \sum_{\boldsymbol{K}} \frac{q_{\boldsymbol{K}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}}}{K} \tag{8.32}$$

となる．このようにして，ハミルトニアンを電子の座標 $\boldsymbol{X}$ と運動量 $\boldsymbol{P}$，および，フォノンの座標 $q_{\boldsymbol{K}}$ と運動量 $p_{\boldsymbol{K}}$ で書くことができた．分配関数は，

$$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} = \iint_{\substack{\boldsymbol{X}(0)=\boldsymbol{X}(\beta) \\ q_i(0)=q_i(\beta)}} e^{-S} \mathscr{D}\boldsymbol{X}(u) \mathscr{D}q_1(u) \mathscr{D}q_2(u) \cdots \tag{8.33}$$

と書くことができ，作用積分 S は，

$$S = \int \left[\frac{\dot{X}(u)^2}{2} + \sum_{\boldsymbol{K}} \frac{1}{2} \left(\dot{q}_{\boldsymbol{K}}(u)^2 + q_{\boldsymbol{K}}(u)^2 \right) + \sqrt{2}(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2} \sum_{\boldsymbol{K}} \frac{q_{\boldsymbol{K}}(u) e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{X}(u)}}{K} \right] du \tag{8.34}$$

である．

この方法の利点は，式 (8.34) で $q_{\boldsymbol{K}}$ と $\dot{q}_{\boldsymbol{K}}$ の両方が 2 次で（かつ線形に）現れているために，フォノンの座標に関する経路積分を行うことができることである．以前証明した結果を用いると[7]，

$$\iint_{q(0)=q(\beta)} \exp\left(- \int_0^\beta \left[\frac{1}{2}\left(\dot{q}(u)^2 + \omega^2 q(u)^2 \right) + q(u)\gamma(u) \right] du \right) \mathscr{D}q(u)$$

$$= \exp\left(+ \frac{1}{4\omega} \int_0^\beta \int_0^\beta \gamma(t)\gamma(s) e^{-\omega|t-s|}\, dt\, ds \right) \tag{8.35}$$

を得る．ここでは γ と q は複素数なので，式 (8.35) において $\gamma(t)\gamma(s)$ を $\gamma^*(t)\gamma(s)$ と読みかえる．式 (8.36) 以降この読みかえが必要になるだろう．

---

7 ［原注］式 (3.39)．
［訳注］正しくは式 (3.39) ではなく $\int F_1[f; x, x]\, dx$ である．式 (8.35) の右辺には，正確には因子 $1/2\sinh(\hbar\omega\beta/2)$ が余分につく．この因子は，β が十分大きいときは，$\sim e^{-\beta\hbar\omega/2}$ となり，零点振動のエネルギーの寄与を与えるが，自由度が無限大のフォノンでは，零点振動のエネルギーは無限大になるので，この因子は除いておく必要がある（6.4 節）．

また式 (8.35) は近似であり，$e^{-\beta\omega}$ を無視している[8]．式 (8.35) を用いると，式 (8.33) は[9]，

$$\begin{aligned}\operatorname{Tr} e^{-\beta H} &= \int e^{-S} \mathscr{D}\boldsymbol{X}(u)\mathscr{D}q_1(u)\mathscr{D}q_2(u)\cdots \\ &= \int \exp\left(-\frac{1}{2}\int_0^\beta \dot{X}(u)^2\,du\right)\exp\Bigg(2\sqrt{2}\alpha\pi\sum_{\boldsymbol{K}}\int_0^\beta\!\!\int_0^\beta \frac{1}{2K^2} \\ &\qquad \times \exp\left[i\boldsymbol{K}\cdot\big(\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s)\big)\right]e^{-|t-s|}\,dt\,ds\Bigg)\mathscr{D}\boldsymbol{X}(u) \qquad (\dagger)\end{aligned}$$

と書ける[10]．あるいは，$\sum_{\boldsymbol{K}}$ を $\int d^3\boldsymbol{K}/(2\pi)^3$ におきかえて，

$$\begin{aligned}S &= \frac{1}{2}\int_0^\beta \dot{X}(u)^2\,du - \sqrt{2}\alpha\pi\int_0^\beta\!\!\int_0^\beta\!\!\int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3}\frac{e^{i\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s))}}{K^2}e^{-|t-s|}\,dt\,ds \\ &= \frac{1}{2}\int_0^\beta \dot{X}(u)^2\,du - \frac{\alpha}{\sqrt{8}}\int_0^\beta\!\!\int_0^\beta \frac{e^{-|t-s|}}{|\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s)|}\,dt\,ds \qquad (8.36)\end{aligned}$$

となる．実際は，上の式 (8.35) において計算したように，全ての $q_{\boldsymbol{K}}$ を独立な実変数として扱うのは正しくない．$q_{\boldsymbol{K}}$ は，$q^*_{\boldsymbol{K}} = q_{-\boldsymbol{K}}$ を満たす複素数である．しかし，仮に苦労してそれを適切に考慮しながら計算したとしても，上の結果 (8.36) が導かれる．

この経路積分を用いた計算の目的は，以前説明した変分理論[11]と組み合わせることにある．S の近似として適当に S_0 を選び，

$$\begin{aligned}\int e^{-S}\mathscr{D}(\text{経路}) &= \frac{\int e^{-(S-S_0)}e^{-S_0}\mathscr{D}(\text{経路})}{\int e^{-S_0}\mathscr{D}(\text{経路})}\int e^{-S_0}\mathscr{D}(\text{経路}) \\ &= \left\langle e^{-(S-S_0)}\right\rangle\int e^{-S_0}\mathscr{D}(\text{経路}) \qquad (8.37)\end{aligned}$$

---

8 ［原注］完全な表式は，式 (8.35) において $e^{-\omega|t-s|}$ を

$$\frac{e^{-\omega|t-s|}}{1-e^{-\omega\beta}} + \frac{e^{\omega|t-s|}e^{-\omega\beta}}{1-e^{-\omega\beta}}$$

でおきかえたものになる．ここで，β が非常に大きいことを思い出そう．

9 ［訳注］以降，経路積分の積分記号 “$\iint$” を単に “$\int$” と略記する．

10 ［訳注］容易に分かるように式 (†) の 2 行目において $1/2K^2$ は $1/4K^2$ である．274 ページの訳注 1 を参照せよ．

11 ［訳注］3.4 節．

と書く．不等式

$$\left\langle e^{-f}\right\rangle \geq e^{-\langle f\rangle}$$

を用いると，式 (8.37) より，

$$\int e^{-S}\mathscr{D}(\text{経路}) \geq e^{-\langle S-S_0\rangle}\int e^{-S_0}\mathscr{D}(\text{経路}) \tag{8.38}$$

となる．ここで，

$$\langle S-S_0\rangle = \frac{\int (S-S_0)e^{-S_0}\mathscr{D}(\text{経路})}{\int e^{-S_0}\mathscr{D}(\text{経路})} \tag{8.39}$$

である．ハミルトニアンの近似を適当に選んだとき，自由エネルギー F_0 は，

$$e^{-\beta F_0} = \int e^{-S_0}\mathscr{D}(\text{経路})$$

で与えられるので，式 (8.38) は，

$$F \leq F_0 + \frac{1}{\beta}\langle S-S_0\rangle \tag{8.40}$$

と書ける．

S_0 をどのように選ぶか考える前に，式 (8.36) における S の意味を考えてみよう．最初の項は運動エネルギーに類似しており，第2項はポテンシャルエネルギーを表している．このポテンシャルの特色は,「時刻」と考えられる t でのポテンシャルが，重み $e^{-|t-s|}$ で過去に依存していることである．これは**遅延ポテンシャル**型だが，過去との相互作用が重要なのは，運動している電子によって生ずる摂動が，結晶中を伝わるのに「時間」を要することによっている．

α が小さいときは，S_0 として式 (8.36) の最初の項だけをとり，

$$S_0 = \frac{1}{2}\int_0^\beta \dot{X}(u)^2\,du$$

とすればよい．このとき式 (8.40), (8.29) から，

$$E \leq E_0 + \lim_{\beta\to\infty}\frac{1}{\beta}\langle S-S_0\rangle$$

となり，この式が先の摂動論による結果，

$$E - E_0 \leq -\alpha$$

を与える[12].

8.4 変分理論による考察

先ほどみたように，S_0 として運動エネルギー $\frac{1}{2}\int_0^\beta \dot{X}(t)^2\,dt$ を採用した場合は，(2 次摂動の範囲で) 摂動論と同じ結果 $\Delta E \leq -\alpha$ を与え，さらにこの結果が上限であることが示されている（通常の方法を用いれば，多くの努力の末に証明される結果である）.

しかし，もっと賢明に S_0 を選んで，よりよく物理的状況を模倣することが可能であり，そうすることで，さらによい E の見積もりを得ることができる．S_0 の候補として次に自明なものは，古典論的なポテンシャル $V(X)$ に束縛された電子の作用である．このような S_0 を採用することは，通常の（リッツ (Ritz) による）変分法において，ある試行関数を用いることと等価であることを示すことができる．特に $V(X)$ としてクーロン・ポテンシャルを採用すれば，E に対して，e^{-Kr} の形をした試行関数から導かれるのと同じ結果が得られる（α が大きいとき）．$V(X)$ として調和ポテンシャルを採用すれば，e^{-KX^2} の形をした試行関数からも導かれる，より改良された E の見積もりが得られる（少なくとも α が大きいとき）.

しかし，α が概ね 6 より小さい場合は，どんな $V(X)$ でも $V = 0$ のとき以上に何の改良ももたらさないことを示すことができる！ これは，古典論的なポテンシャルが，おそらく非常に大きい結合エネルギーの場合を除き，物理的状況をそれほどよく表現していないことを示している．これには主に 2 つの理由がある.

1 点めは，電子は結晶中において特定の部分に束縛されておらず，自由に動き回っているのに対し，どんなポテンシャル $V(X)$ でも，明らかに最小値をとる付近に，電子を引き止めようとすることである.

---

12 ［訳注］式 (8.55) において，$C = 0$，すなわち，$V = W$ とおけば得られる.

2点めは，正確な作用の形から分かるように，任意の「時刻」に電子が感じるポテンシャルは，過去の時刻における電子の位置に，重み因子 $e^{-|t-s|}$ で依存していることである．つまり，電子が結晶に及ぼす効果は有限の速度で伝わり，それが後の時刻において電子自身に影響を及ぼしうるということである．電子が強く束縛されている場合には，結晶の応答がより速く起こるので，そのようなことはほとんど考えなくてよいであろう．したがって古典的なポテンシャルは，強く束縛されている場合にのみよい近似になると考えられる．

上で述べたどちらの難点にも悩まされない1つのモデルは，格子と相互作用する電子の代わりに，電子が他の粒子とある「ばね」を通じて相互作用し，それらの対が自由に動き回れるとするものである．例えば図8.8を見よ．質量 M の粒子の座標を消去した後の系の試行的な作用関数は，

$$S_0 = \frac{1}{2}\int_0^\beta \dot{X}(t)^2\,dt + \frac{C}{2}\int_0^\beta\!\!\int_0^\beta |\boldsymbol{X}(t) - \boldsymbol{X}(s)|^2\, e^{-W|t-s|}\,dt\,ds \tag{8.41}$$

である．ここで $W \equiv \sqrt{K/M}$ および $C = MW^3/4$ である[13]．

もちろん物理的モデルから S_0 を導かなくても，ある S_0 が上で示した難点を克服していることに，数学的な見地から気づくということもありうる．というのは，（複雑でなければ）任意の形の試行的な作用関数を望むだけ自由に選んでよいからである．とはいえ，S_0 の物理的性質を認識することは，境界条件や漸近的な振る舞いなどの問題が生じたとき，数学上の困難を避けるのに多いに役立ち，また計算を楽にするであろう（以下を見よ）．

変分原理に従って，

$$E \leq E_0 + \frac{1}{\beta}\langle S - S_0\rangle \tag{8.42}$$

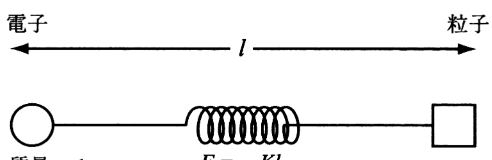


図 8.8　質量 M の粒子と「ばね」を通じて相互作用する電子．

---

[13] ［訳注］W, C がパラメーターである．また8.5節も参照のこと．

と書こう．ここで E_0 は，このモデルの結合エネルギーで，$\langle \quad \rangle$ は,「重み e^{-S_0} での平均」を意味する．

$$I(\boldsymbol{K},t,s) = \left\langle e^{i\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s))}\right\rangle = \frac{\int e^{i\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s))}e^{-S_0}\mathscr{D}\boldsymbol{X}}{\int e^{-S_0}\mathscr{D}\boldsymbol{X}}$$

としよう．$I(\boldsymbol{K},t,s)$ が計算できれば，容易に，

$$\langle S - S_0\rangle = -\frac{\alpha}{\sqrt{8}}\left\langle \int_0^\beta\int_0^\beta \frac{e^{-|t-s|}}{|\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s)|}\,dt\,ds\right\rangle - \frac{C}{2}\left\langle \int_0^\beta\int_0^\beta |\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s)|^2\, e^{-W|t-s|}\,dt\,ds\right\rangle$$

を求めることができる．例えば，

$$\begin{aligned}\left\langle \int_0^\beta\int_0^\beta |\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s)|^2\, e^{-W|t-s|}\,dt\,ds\right\rangle &= \int_0^\beta\int_0^\beta dt\,ds\, e^{-W|t-s|}\left\langle\, |\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s)|^2\,\right\rangle \\ &= \int_0^\beta\int_0^\beta dt\,ds\, e^{-W|t-s|}\left[-\nabla^2_{\boldsymbol{K}} I(\boldsymbol{K},t,s)\right]_{\boldsymbol{K}=\boldsymbol{0}}\end{aligned}$$

である．一般に $|\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s)|$ の任意の関数 f に対し，f をフーリエ変換することにより，$\langle f\left(|\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s)|\right)\rangle$ を計算できる．例えば，

$$\left\langle \frac{1}{|\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s)|}\right\rangle = \left\langle \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3}\frac{4\pi e^{i\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s))}}{K^2}\right\rangle = \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{K^2} I(\boldsymbol{K},t,s)$$

である．

$I(\boldsymbol{K},t,s)$ を求めるにあたり，まずより一般的な

$$I(\boldsymbol{g},t,s) = \left\langle \exp\left[i\int_0^\beta \boldsymbol{g}(u)\cdot\boldsymbol{X}(u)\,du\right]\right\rangle$$

を計算し，その後，$\boldsymbol{g}(u) = \boldsymbol{K}[\delta(u-t)-\delta(u-s)]$ の場合に特化しよう．この一般的な経路積分の計算を進めるのにいくつかの方法がある．

(a)「時間」を細かい間隔に分けると,

$$\int \cdots \int dX_1 dX_2 dX_3 \cdots \exp\left(-\sum_{ij} A_{ij} X_i X_j + i \sum_i B_i X_i\right) \quad (8.43)$$

の形の積分になる.

この積分は正定値のエルミート行列 A_{ij} に対しては求められており[14], 式 (8.43) の結果は,

$$\sqrt{\frac{\pi^n}{\det A}} \exp\left[-\frac{1}{4}\sum_{ij} B_i B_j (A^{-1})_{ij}\right] \quad (8.44)$$

となる. ここで n は β の時間分割数であり, $B_i \to 0$ で値が 1 に近づくように適当な規格化因子で割った後, 無限大にする. この方法では, (外力 B に余分な項をつけ加えるなど) 何らかの技巧を用いて, 境界条件 $X_n = X_0 = 0$ を課す必要がある.

(b) 代わりに S_0 が「基準モード」に分解できる物理的モデル, すなわち, 全質量 $M+1$ の自由粒子と, 振動数 $\nu = \sqrt{W^2 + 4C/W}$, 換算質量 $M/(1+M)$ の調和振動子からなるモデルを考えることで先に進めることができる. すでに, 運動している自由粒子と調和振動子について経路積分を計算しているので, 求めたい結果をただちに書き下すことができる.

(c) あるいは, (簡単な調和振動子を解く際に, 以前の講義で使った) 手法[15]を用いて積分の計算を進めることができる. この手法では, 作用が極値をとるような経路 $\boldsymbol{X}'(t)$ を求め, 求めたい結果が (規格化因子を別として),

$$I = \exp\left[\frac{i}{2}\int_0^\beta \boldsymbol{g}(t) \cdot \boldsymbol{X}'(t)\, dt\right]$$

となることに注意する.

---

[14] [原注] B. Friedman, *Principle and Techniques of Applied Mathematics*, Wiley, N.Y., 1964.
[訳注] 邦訳はフリードマン著 (佐藤良泰, 大安和彬訳)『── 科学者・技術者のための ── 新しい応用数学：原理とテクニック』地人書館 (1971). あるいは, スワンソン著 (青山秀明ほか訳)『経路積分法 ── 量子力学から場の理論へ──』吉岡書店 (1996) の 1.5 節も参考になる.

[15] [原注] R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **97**, 660 (1955).

これらとは別の第 4 の方法を用いて計算しよう.

$$\boldsymbol{X}(t) = \boldsymbol{X}(0) + \sum_{n=1}^{\infty} \boldsymbol{a}_n \sin \frac{n\pi t}{\beta}$$

とする. $\boldsymbol{X}(t)$ が $\boldsymbol{X}(0) = \boldsymbol{X}(\beta)$ の要求を満たしていることに注意しよう. 全ての経路について積分することは, 全ての $\boldsymbol{X}(0)$ と全ての $\boldsymbol{a}_n$ について積分することに等しい. (簡単のため) 1 次元の場合を考え, まず S_0 を $X(0)$ と a_n で表そう. このとき,

$$\int_0^\beta \frac{\dot{X}(t)^2}{2}\, dt = \frac{1}{2}\int_0^\beta \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \frac{n^2\pi^2}{\beta^2} \cos^2 \frac{n\pi t}{\beta}\, dt = \frac{1}{4}\sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \frac{n^2\pi^2}{\beta}, \quad (8.45)$$

$$\begin{aligned}
&\frac{C}{2}\int_0^\beta\!\!\int_0^\beta |X(t) - X(s)|^2\, e^{-W|t-s|}\, dt\, ds \\
&\quad = \frac{C}{2}\int_0^\beta\!\!\int_0^\beta \left[\sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\sin\frac{n\pi t}{\beta} - \sin\frac{n\pi s}{\beta}\right)\right]^2 e^{-W|t-s|}\, dt\, ds \\
&\quad \approx \frac{C}{W}\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{n^2\pi^2/\beta}{W^2 + n^2\pi^2/\beta^2}\right) a_n^2 \qquad (8.46)
\end{aligned}$$

となる. β が大きい極限のときに成り立つ仮定をしているので, 式 (8.46) は近似的にのみ成り立つ. 一方,

$$i\int_0^\beta g(u)X(u)\, du = X(0)b_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n b_n = \sum_{n=1}^{\infty} a_n b_n, \quad (8.47)$$

$$b_n = i\int_0^\beta g(u) \sin\frac{n\pi u}{\beta}\, du = iK\left(\sin\frac{n\pi t}{\beta} - \sin\frac{n\pi s}{\beta}\right)$$

であり, また

$$I(K, t, s) = \frac{\int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\sum_{n=1}^{\infty}(A_n a_n^2 - a_n b_n)\right] da_1\, da_2 \cdots}{\int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\sum_{n=1}^{\infty} A_n a_n^2\right] da_1\, da_2 \cdots} \quad (8.48)$$

となる. ここで,

$$A_n = \frac{n^2\pi^2}{4\beta}\left(1 + \frac{4C/W}{W^2 + n^2\pi^2/\beta^2}\right)$$

である．式 (8.48) から，

$$I(K,t,s) = \exp\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n^2}{4A_n}\right)$$
$$= \exp\left(-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{K^2\left[\sin(n\pi t/\beta) - \sin(n\pi s/\beta)\right]^2}{(n^2\pi^2/\beta)\left[1 + (4C/W)/(W^2 + n^2\pi^2/\beta^2)\right]}\right) \tag{8.49}$$

が導かれる．

$\beta \to \infty$ のとき，式 (8.49) の和は，$n\pi/\beta \to x$, $(\pi/\beta)\,dn \to dx$ の積分となり，

$$I(K,t,s) = \exp\left[-\frac{K^2}{2}\left\{\frac{W^2}{V^2}|t-s| + \frac{4C}{WV^3}\right.\right.$$
$$\left.\left.\times\left(1 - e^{-|t-s|V} + e^{-(t+s)V} - \frac{1}{2}e^{-2Vt} - \frac{1}{2}e^{-2Vs}\right)\right\}\right] \tag{8.50}$$

と求められる．ここで，

$$V^2 = W^2 + 4C/W$$

である．$I(K,t,s)$ が用いられるのは，β が大きい場合の s と t についての積分においてだけである．このような積分には，$(K^2W^2/2V^2)|t-s|$ が，1 よりそれほど大きくないとき，つまり，(s 軸と t 軸で張られる平面で) $2\beta V^2/K^2W^2$ のオーダーの領域だけ寄与がある．基本的に積分の全範囲において，β が大きいということは，$e^{-(t+s)V}$, e^{-2Vt}, e^{-2Vs} が非常に小さいことを意味しており，

$$I(K,t,s) = \exp\left[-\frac{K^2}{2}\left\{\frac{W^2}{V^2}|t-s| + \frac{4C}{WV^3}\left[1 - e^{-|t-s|V}\right]\right\}\right] \tag{8.51}$$

と書くことができる．式 (8.51) から，1 次元に対して $\beta \to \infty$ のとき，

$$\left\langle \int_0^\beta\!\!\int_0^\beta |X(t) - X(s)|^2\, e^{-W|t-s|}\, dt\, ds \right\rangle$$
$$= -\int_0^\beta\!\!\int_0^\beta dt\, ds\, e^{-W|t-s|} \frac{d^2}{dK^2} I(K,t,s)\bigg|_{K=0} \sim \frac{2\beta}{VW}$$

となる．3 次元に対しては，(3 次元では $\nabla_{\boldsymbol{K}} \cdot \boldsymbol{K} = 3$ より) 結果を 3 倍して，

$$\frac{C}{2}\left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta |\boldsymbol{X}(t) - \boldsymbol{X}(s)|^2 \, e^{-W|t-s|} \, dt \, ds \right\rangle = \frac{3\beta C}{VW} \tag{8.52}$$

を得る．

ここで，式 (8.42) において必要とした E_0 を以下のようにして求めることができる．$e^{-\beta F_0(C)} = \int e^{-S_0(C)} \mathscr{D}\boldsymbol{X}$ は，β が大きいとき，

$$\begin{aligned}
E_0'(C) = F_0'(C) &= -\frac{1}{\beta e^{-\beta F_0(C)}} \frac{d}{dC} e^{-\beta F_0(C)} \\
&= -\frac{1}{\beta}\left\langle -\frac{1}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta |\boldsymbol{X}(t) - \boldsymbol{X}(s)|^2 \, e^{-W|t-s|} \, dt \, ds \right\rangle \\
&= \frac{3}{VW} = \frac{3}{W\sqrt{W^2 + 4C/W}}
\end{aligned}$$

となることを示している．積分を行い，$E_0(0) = 0$ であることを用いると，

$$E_0(C) = \frac{3}{2}(V - W) \tag{8.53}$$

を得る．$\langle S - S_0 \rangle$ を得るためには，

$$\int_0^\beta \int_0^\beta \left\langle \frac{e^{-|t-s|}}{|\boldsymbol{X}(t) - \boldsymbol{X}(s)|} \right\rangle dt \, ds = \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{K^2} \int_0^\beta \int_0^\beta I(\boldsymbol{K}, t, s) e^{-|t-s|} \, dt \, ds$$

を計算しなければならない．$I(\boldsymbol{K}, t, s)e^{-|t-s|} = g(|t-s|)$ としよう．ここで，β が大きいので，式 (8.51) が成り立つとしている．また容易に，

$$\int_0^\beta \int_0^\beta g(|t-s|) \, dt \, ds = 2 \int_0^\beta (\beta - u) g(u) \, du$$

を示すことができる．u が大きい場合は $g(u) \approx 0$ なので，積分に寄与がある場合は常に $\beta g(u) \gg u g(u)$ となり，よって $u g(u)$ を無視できる．また積分の上限は ∞ にできるので，

$$\begin{aligned}
&\int_0^\beta \int_0^\beta \left\langle \frac{e^{-|t-s|}}{|\boldsymbol{X}(t) - \boldsymbol{X}(s)|} \right\rangle dt \, ds \\
&= 2\beta \int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{K^2} \int_0^\beta du \, \exp\left[-\frac{K^2}{2} \left\{ \frac{W^2 u}{V^2} + \frac{4C}{WV^3} \left(1 - e^{-uV}\right) \right\} - u \right]
\end{aligned}$$

$$= \frac{4\beta V}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-u}\,du}{\sqrt{W^2 u + [(V^2 - W^2)/V]\,(1 - e^{-uV})}} \tag{8.54}$$

となる．式 (8.52), (8.53), (8.54) より，最終的な結果，

$$\begin{aligned} E &\le E_0 + \frac{1}{\beta}\langle S - S_0\rangle \\ &\underset{\beta\to\infty}{\longrightarrow} \frac{3}{4V}(V-W)^2 - \frac{\alpha V}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-u}\,du}{\sqrt{W^2 u + [(V^2 - W^2)/V]\,(1 - e^{-uV})}} \end{aligned} \tag{8.55}$$

に到達する．ここで最小の上限を得るために V と W の変分をとろう（これらの結果は，この問題に対する上限としていままで得られているものの最小値である）．

α が小さいとき　最適値は $W = 3,\ V = 3(1 + 2\alpha(1-P)/3W)$ である．ここで，

$$P \equiv \frac{2}{W}\left[(1+W)^{1/2} - 1\right]$$

である．これより，

$$E \le -\alpha - \alpha^2/81 = -\alpha - 1.23(\alpha/10)^2 \tag{8.56}$$

を得る．この次数までの摂動論による正確な結果は，

$$E = -\alpha - 1.26(\alpha/10)^2$$

である．

α が大きいとき　最適値は $W = 1,\ V = (4\alpha^2/9\pi) - (4(\log 2 + \gamma/2) - 1)$ で，$\gamma = 0.5772\cdots$ はオイラー–マスケローニ (Mascheroni) 定数[16]である．このとき，

$$E \le -\alpha^2/3\pi - \frac{3}{2}(2\log 2 + \gamma) - \frac{3}{4} + O(1/\alpha^2) \tag{8.57}$$

であり，これは $\alpha = 10^3$ までの範囲で，他の見積もりや上限その他よりも小

16　[訳注] $\gamma = \lim_{n\to\infty}\left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \cdots + \frac{1}{n} - \log n\right)$．我が国では単にオイラー定数と呼ばれることが多い．

さい.

α が中間の値のとき ここで述べた方法の非常に優れた点は，弱結合から，中間結合，強結合にいたるまで E に対して連続的な結果を与えることであり，この問題に対して，中間結合領域において唯一知られている，信頼のできる結果を与える．残念ながら，$(1/\beta)\langle S-S_0\rangle$ における積分を実行するのに，少しの数値計算を必要とする．読者が他の計算と比較したい場合のために，式 (8.55) とコンピュータを使ってシュルツ (Schultz) が得た結果[17]をいくつか表 8.1 に与えておく.

表 8.1

α	3	5	7	9	11
E の上限	-3.1333	-5.4401	-8.1127	-11.486	-15.710

近似を用いるときには，誤差の大きさがどの程度か見当をつけたい．ここでの近似は，不等式

$$\left\langle e^{-f}\right\rangle \geq e^{-\langle f\rangle}$$

が等式を表していると仮定したことだった．この仮定に含まれる誤差を見積もるために，以下のように考察を進める.

$$\begin{aligned}\left\langle e^{-f}\right\rangle &= \left\langle 1-f+\frac{f^2}{2!}+\cdots\right\rangle = 1-\langle f\rangle+\frac{1}{2}\langle f^2\rangle\cdots \\ &= e^{-\langle f\rangle}+\frac{1}{2}\left(\langle f^2\rangle-\langle f\rangle^2\right)-\cdots\end{aligned}$$

において，f が小さい場合は，右辺で $e^{-\langle f\rangle}$ の項を除いて全て無視するのがよい近似である．しかし（小さな f に対して）よりよい近似は,

$$\langle e^{-f}\rangle = \exp\left[-\langle f\rangle+\frac{1}{2}\left(\langle f^2\rangle-\langle f\rangle^2\right)\right]+(\text{高次項})$$

とすることである．$e^{-\beta(F-F_0)}=\left\langle e^{-(S-S_0)}\right\rangle$ とすれば,

$$F \approx F_0+\frac{1}{\beta}\langle S-S_0\rangle-\frac{1}{2\beta}\left[\left\langle|S-S_0|^2\right\rangle-\langle S-S_0\rangle^2\right]$$

[17] ［原注］T.D. Schultz, "Electron-Lattice Interactions in Polar Crystals", Thesis, MIT, 1956.
［訳注］あるいは，T.D. Schultz, *Phys. Rev.* **116**, 526 (1959).

$$+\bigl((S-S_0)\text{ の高次項}\bigr)$$

を得る．$S-S_0$ が小さくなければ，補正項

$$-\frac{1}{2\beta}\left[\,\langle|S-S_0|^2\rangle-\langle S-S_0\rangle^2\,\right]$$

を考慮しても改良にならないかもしれないが，補正しない場合の見積もり，$F\approx F_0+(1/\beta)\langle S-S_0\rangle$ における誤差の大きさの，オーダーとしての見積もりにはなっているはずである．このような方法でポーラロンのエネルギーにおける誤差の大きさがオーダーで見積もられていて，それは小さいことが分かっている．

8.5　有効質量

ポーラロンの有効質量の計算に対しては，S' を複素数とする経路 $e^{-S'}$ を必要とするため，先の議論に沿った変分原理は見いだされていない．実際，速度 $\boldsymbol{U}$ を持つ電子の最低エネルギーに対し,「虚時間」空間において予想されるように，

$$\begin{aligned}S'(\boldsymbol{X})&=\frac{1}{2}\int\dot{X}(t)^2\,dt-\frac{\alpha}{\sqrt{8}}\iint\frac{e^{-|t-s|}}{|\boldsymbol{X}(t)-\boldsymbol{X}(s)+i\boldsymbol{U}\times(t-s)|}\,dt\,ds\\&=S(\boldsymbol{X}(t)+i\boldsymbol{U}t)\end{aligned}$$

を用いた経路積分を必要とする．しかし $\boldsymbol{U}$ が純虚数であれば，再び実の S' が得られるので，変分法を用いることができる．ここで，複素変数の関数とみなした $E(|\boldsymbol{U}|)$ は，$|\boldsymbol{U}|=0$ 近傍で解析的であることを示すことができる．したがって $|\boldsymbol{U}|=0$ 近傍での E は，純虚数 $\boldsymbol{U}$ に対する E を求めることによって得られる．ゆえに速度が小さいとき，有効質量は，

$$m=1+\frac{1}{3}\pi^{-1/2}\alpha V^3\int_0^\infty\frac{\tau^2e^{-\tau}\,d\tau}{\left[W^2\tau+((V^2-W^2)/V)\,(1-e^{-V\tau})\right]^{3/2}}\tag{8.58}$$

で与えられることを導くことができる．ここで V と W は，$E(|\boldsymbol{U}|=0)$ に対して求めた最適値である．興味深いことは，式 (8.58) から常に試行モデ

ル[18]の全質量 $1+M=V^2/W^2$ の数パーセントの範囲の m の値が得られることである.

18 ［原注］さらに詳細については，R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **97**, 660 (1955) を参照せよ.

第 9 章　金属中の電子気体

9.1　序論：状態関数 φ

金属の実際の振る舞いは非常に複雑である．すなわち，金属中の電子は格子と，格子振動と，そして互いにも相互作用をする．ここでは最も簡単な近似として，格子は固定しており，各々の電子が他の電子や周期的な格子によるある種の平均ポテンシャルを感じるとする以外は，電子間の静電気的および磁気的な相互作用を無視することにする．

よって，ハミルトニアンは，

$$H = h_1 + h_2 + \cdots, \qquad h_i = -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\boldsymbol{R}_i) \tag{9.1}$$

で与えられ，エネルギーは，

$$h_i u_i = \varepsilon_i u_i, \qquad E = \sum_i n_i \varepsilon_i, \qquad \sum_i n_i = N \tag{9.2}$$

で与えられる．パウリの排他律により $n_i = 0, 1$ で，電子気体全体の波動関数は反対称でなければならない．通常の温度において，電子気体は**ほとんど**基底状態にある．つまり，N 個の電子が，エネルギーの低い方から順に N 個の状態を**ほとんど**占めている．スピンの向きが全て同じ電子気体（例えば全て上向きあるいは全て下向き）の基底状態の波動関数は，

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P u_1(P\boldsymbol{R}_1) u_2(P\boldsymbol{R}_2) \cdots \tag{9.3}$$

である．ここで，$\sum_P$ は全ての置換に関する和であり，偶置換に対して 1，奇

置換に対して -1 の重みをつける．$P\boldsymbol{R}_i$ は，$\boldsymbol{R}_{Pi}$ と書いた方がよいかもしれないが，電子の置換を表している．規格化因子 $1/\sqrt{N!}$ は後に導かれる．

これらの，$\sum_P$ と $P\boldsymbol{R}_i$ の定義より，式 (9.3) は，

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \times \det[u_i(\boldsymbol{R}_j)] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\boldsymbol{R}_1) & u_2(\boldsymbol{R}_1) & \cdots \\ u_1(\boldsymbol{R}_2) & u_2(\boldsymbol{R}_2) & \cdots \\ \vdots & & \end{vmatrix} \tag{9.4}$$

と書けるのが分かる．$V(\boldsymbol{R}) = 0$ とすると，

$$h = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}, \qquad u(\boldsymbol{R}) \equiv \frac{e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}}}{\sqrt{V}} \tag{9.5}$$

となる．(第 1 章の結果をおさらいすれば) 全エネルギーは[1]

$$E = \sum_i \varepsilon_i = \sum_{\boldsymbol{K}} \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \to \int \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} VF(\boldsymbol{K}) \tag{9.6}$$

となる．V は体積で，$K \le K_0$ のとき $F(\boldsymbol{K}) = 1$, $K > K_0$ のとき $F(\boldsymbol{K}) = 0$ とする．ここで，$\hbar K_0$ は最大の運動量，つまり，$E_0 = \hbar^2 K_0^2/2m =$(フェルミ準位) とする．以上より，

$$\begin{aligned} E =& V \int_0^{K_0} \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3} dK = V \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2\pi^2} K_0^5, \\ N =& V \int_0^{K_0} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3} dK = \frac{4}{3}\pi K_0^3 \frac{V}{(2\pi)^3} \end{aligned} \tag{9.7}$$

となる．よって，$\rho_0 = N/V$ および $\varepsilon = E/V$ とすると，

$$\varepsilon = \frac{3}{5}\rho_0 \frac{\hbar^2 K_0^2}{2m} = \frac{1}{5}\frac{\hbar^2}{4m\pi^2}(6\pi^2)^{5/3}\rho_0^{5/3} = a\rho_0^{5/3} \tag{9.8}$$

である．次のような r_0 と r_s を定義しておくと，ときとして便利である．

$$\begin{aligned} 1/\rho_0 &= (\text{電子あたりの体積}) = (4\pi/3)\, r_0^3, \\ r_s &= r_0/a_0. \end{aligned}$$

---

1 ［原注］周期境界条件を仮定している．

ここで，

$$a_0 = \hbar^2/(me^2) = (\text{ボーア半径}) \tag{9.9}$$

である．r_s はもちろん無次元量であり，ほとんどの金属では，2 から 6 の間である．エネルギーは，しばしばリュードベリ (Rydberg) を単位として表され（以下，Ry と略記する），$1\,\mathrm{Ry} = me^4/2\hbar^2$ である．

式 (9.7), (9.8)，そして，もちろんもっとたくさんの結果が式 (9.3) の φ から得られる．まず，式 (9.3) で現れた規格化因子を導く[2]．$\int \varphi^* \varphi\, d^3\boldsymbol{R}_1 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N = 1$ とする．規格化因子を除くとして，式 (9.3) で和をとる各々の項について考える．そのような項は例えば，$u_1(\boldsymbol{R}_2)u_2(\boldsymbol{R}_1)\cdots$ のようなものである．u_i は正規直交系であるので，

$$\int u_1^*(\boldsymbol{R}_1)u_2^*(\boldsymbol{R}_2)\cdots u_1(\boldsymbol{R}_2)u_2(\boldsymbol{R}_1)\cdots\, d^3\boldsymbol{R}_1\, d^3\boldsymbol{R}_2 \cdots = 0$$

となる．また，

$$\int u_1^*(\boldsymbol{R}_2)u_2^*(\boldsymbol{R}_1)\cdots u_1(\boldsymbol{R}_2)u_2(\boldsymbol{R}_1)\cdots\, d^3\boldsymbol{R}_1\, d^3\boldsymbol{R}_2 \cdots = 1$$

である．つまり，

$$\int \varphi^* u_1(\boldsymbol{R}_2)u_2(\boldsymbol{R}_1)\cdots\, d^3\boldsymbol{R}_1\, d^3\boldsymbol{R}_2 \cdots = 1$$

などとなる．$u_1(\boldsymbol{R}_2)u_2(\boldsymbol{R}_1)\cdots$ のような項は $N!$ 個あるので，規格化されていない φ に対して，$\int \varphi^*\varphi\, d^{3N}\boldsymbol{R} = N!$ となる．よって，$u_i(\boldsymbol{R})$ が規格化されているなら，φ の規格化因子は $1/\sqrt{N!}$ となる．

運動エネルギー T は，規格化のときの積分と同様に計算することができる．つまり，

$$T = \left(\varphi,\ -\sum_i \frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m}\varphi\right) = -\int \varphi^* \sum_i \frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m}\varphi\, d^{3N}\boldsymbol{R} \tag{9.10}$$

である．すでに規格化されているとして，φ の項の 1 つについて考えてみる．そのような項は，$1/\sqrt{N!}\,u_1(\boldsymbol{R}_2)u_2(\boldsymbol{R}_1)\cdots$ であり，($1/\sqrt{N!}$ を除いて)

$$-\hbar^2\nabla_1^2/2m\, u_1(\boldsymbol{R}_2)u_2(\boldsymbol{R}_1)\cdots = u_1(\boldsymbol{R}_2)u_3(\boldsymbol{R}_3)\cdots(-\hbar^2\nabla_1^2/2m\, u_2(\boldsymbol{R}_1))$$

---

[2] ［原注］式 (6.125) で因子 $1/N!$ は現れなかった．というのは，あのときは，規格化の仕方が $1/N! \int \varphi^*\varphi\, d^3\boldsymbol{R}_1 \cdots d^3\boldsymbol{R}_N = 1$ となっていたからである．

となる．先験的には明らかではないが，

$$(-\hbar^2\nabla_1^2/2m)u_2(\boldsymbol{R}_1) = \lambda_2 u_2(\boldsymbol{R}_1)$$

となる．ここで，λ_2 は固有値である．1番目の電子は u_2 以外のどこにも行かないので，このようでなければならない．つまり，演算子 ∇_1^2 は $u_2(\boldsymbol{R}_1)$ にしか作用しないので，他の電子に影響を与えない．規格化のときの積分と同じ論法を用いると，

$$T = -\sum_i \frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m}$$

から，

$$T = \sum_i \lambda_i$$

を得る．いまは $V=0$ としているので[3]，運動エネルギーは全エネルギー E に等しく，u_i は平面波である．それゆえ，$\lambda_{\boldsymbol{K}} = \hbar^2K^2/2m$ であり，

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{K}} \frac{\hbar^2K^2}{2m} = \int \frac{\hbar^2K^2}{2m}F(\boldsymbol{K})\frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} = \frac{3}{5}\rho_0\frac{\hbar^2K_0^2}{2m} \tag{9.11}$$

となる．この式 (9.11) は式 (9.8) に等しい．

式 (9.9) を用いると，(1電子あたりのエネルギー) $= \frac{3}{5}(\hbar^2/2m)K_0^2 = 2.21/r_s^2\,\mathrm{Ry}$ となる．

9.2　音波

電子気体の音速 c_0 がいくらかというのは興味深い問題である．これは，密度に $\rho = \rho_{平均} + (\delta\rho)\cos kx$ のような摂動を加え，それがどのように伝搬するか調べることにより，あるいは，もっと直接的には，$c_0^2 = \partial P/\partial\rho$ を計算することにより得られる．ここで，P は式 (1.53) で与えられており，ρ は質量密度である（数密度 ρ_0 ではない）．よって，

$$c_0 = \sqrt{\frac{\partial P}{\partial\rho}} = \frac{\hbar K_0}{\sqrt{3}m} = \frac{P_0}{\sqrt{3}m} \tag{9.12}$$

[3] ［原注］体積の V とポテンシャルの V を混同しないこと．

となる．励起の際の速度は，

$$V_g = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon}{\partial K_0} = \frac{\hbar K_0}{m} = \frac{P_0}{m} \quad (V_g > c_0) \tag{9.13}$$

となる．ここで，P_0 はフェルミ運動量である（圧力ではない）．

式 (9.12) は一般的な結果である．気体の粒子の速さが定数 C であるとき，音速は $C/\sqrt{3}$ である．P を気体の圧力，ε を内部エネルギー密度，$\boldsymbol{p}$ を内部運動量密度とするなら，標準的な流体力学を用いて，音による 1 次摂動の範囲で，

$$\begin{aligned} \dot{\boldsymbol{p}} &= -\nabla P, \\ \dot{\varepsilon} &= -C^2 \nabla \cdot \boldsymbol{p} \quad \text{（エネルギー保存）} \end{aligned}$$

であり，さらに速度が一定の場合は $P = \frac{1}{3}\varepsilon$ である．これらの式を，組み合わせると，

$$\ddot{\varepsilon} - \frac{C^2}{3}\nabla^2 \varepsilon = 0$$

となり，これは音波が速さ $C/\sqrt{3}$ で伝搬することを表している．

このたぶん驚くべき結論は，衝突のない電子気体では音は伝搬しないということにおそらくよっている．すなわち，密度の擾乱によるエネルギーは実際は非常に速く散逸するであろう．このことは，次のようにして分かる．フェルミ球を考える（図 9.1）．

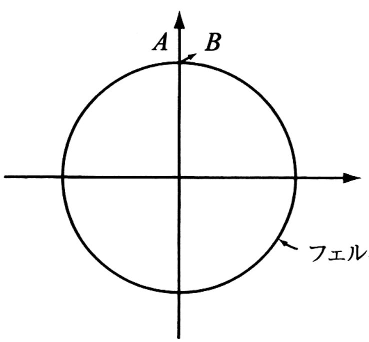


図 9.1　フェルミ球．

ある運動量 $\boldsymbol{K}$ を持った励起による，電子気体の全エネルギーの増加は，望むだけ，いくらでも小さくできる（例えば，電子をフェルミ面に接する方向に A から B に励起するなどして）．よって非常に多くのエネルギー準位が，ある与えられた運動量の増加に対して存在している．これらのエネルギー準位は音波のエネルギーよりも低く，よって音波のエネルギーは速やかに散逸する．

9.3　$P(R)$ の計算

これからは，$V=0$ という制限を除くことにする．

$$V=\sum_{i<j}V(\boldsymbol{R}_i,\boldsymbol{R}_j)$$

とする．読者は，

$$\left(\varphi,\sum_{i<j}V(\boldsymbol{R}_i,\boldsymbol{R}_j)\varphi\right)=\sum_{i<j}\int[u_i^*(\boldsymbol{R}_1)u_j^*(\boldsymbol{R}_2)-u_i^*(\boldsymbol{R}_2)u_j^*(\boldsymbol{R}_1)]\times V(\boldsymbol{R}_1,\boldsymbol{R}_2)[u_i(\boldsymbol{R}_1)u_j(\boldsymbol{R}_2)]\,d^3\boldsymbol{R}_1\,d^3\boldsymbol{R}_2 \quad (9.14)$$

を容易に確かめることができるだろう．

（スピンが同一方向の）2 つの電子が，ある与えられた距離 R だけ離れている確率 $P(R)$ はいくらだろうか？

$$P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})=\left(\varphi,\frac{1}{N(N-1)}\sum_{i\neq j}\delta(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{a})\delta(\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{b})\varphi\right)$$

は，粒子が $\boldsymbol{a}$ と $\boldsymbol{b}$ の位置にいる確率である．これは，式 (9.14) と同じ形であるので，

$$P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})=\frac{1}{N(N-1)}\sum_{i\neq j}\left\{|u_i(\boldsymbol{a})|^2|u_j(\boldsymbol{b})|^2-[u_i^*(\boldsymbol{a})u_j(\boldsymbol{a})][u_j^*(\boldsymbol{b})u_i(\boldsymbol{b})]\right\}$$

となる[4]．$V=0$ とすると，$u_{\boldsymbol{K}}\sim e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}}/\sqrt{V}$ となり，$\sum_i\to\int d^3\boldsymbol{K}V/(2\pi)^3$ として

4 ［訳注］$P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})$ は式 (2.165) の定義では 2 粒子分布関数であるが，2 粒子分布関数として

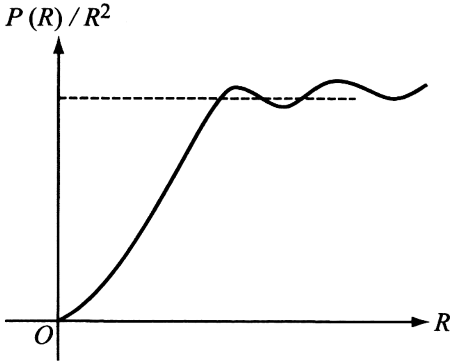


図 9.2 （スピンが同一方向の）2 つの電子が距離 R だけ離れた場所にいる確率 $P(R)$.

$$P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) = \iint \frac{d^3\boldsymbol{K}\,d^3\boldsymbol{L}}{(2\pi)^6}\left[1 - e^{i(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{L})\cdot(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b})}\right]\frac{F(\boldsymbol{K})F(\boldsymbol{L})}{N^2}$$
$$= \frac{1}{V^2} - \left|\int \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} e^{i\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b})}\frac{F(\boldsymbol{K})}{N}\right|^2, \tag{9.15}$$

$$P(\boldsymbol{R}) \equiv \int P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})\delta(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}-\boldsymbol{R})d^3\boldsymbol{a}\,d^3\boldsymbol{b}$$
$$= \frac{1}{V}\left\{1 - \left[\frac{3}{K_0^3R^3}(\sin K_0R - K_0R\cos K_0R)\right]^2\right\} \tag{9.16}$$

を得る．式 (9.16) は重要な結果である．例えばこの式から，全てのスピンが同一方向を向いた電子気体の剛体球モデルは，簡単に定式化できるはずであると分かる．というのは，ほとんどの場合，電子が互いに非常に近くにいるということがないからである（$R = 0$ で $P(R) = 0$，図 9.2）．また，この場合，長距離クーロン力は重要だが，短距離クーロン力は当然のことながら重要でない．さらに，式 (9.14) を

$$n_2(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) \equiv \left(\varphi, \sum_{i\neq j}\delta(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{a})\delta(\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{b})\varphi\right) = N(N-1)P(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})$$

が一般によく用いられるので，混同しないこと（原著の混同箇所は修正済）．これは，古典論的な粒子の式 (4.65) に対応している．これを用いると，例えば式 (9.17) は，$(\varphi, \sum_{i<j} V(\boldsymbol{R}_i,\boldsymbol{R}_j)\varphi) = \frac{1}{2}\int V(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})n_2(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})\,d^3\boldsymbol{a}\,d^3\boldsymbol{b}$ となる．

$$\left(\varphi, \sum_{i<j} V(\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j)\varphi\right) = \frac{N(N-1)}{2} \int V(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}) P(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b})\, d^3\boldsymbol{a}\, d^3\boldsymbol{b} \qquad (9.17)$$

のように書くことができることも明らかである．平均ポテンシャルエネルギーは，$\boldsymbol{a}$ と $\boldsymbol{b}$ にある 2 つの粒子間のポテンシャルエネルギーと，$\boldsymbol{a}$ と $\boldsymbol{b}$ に粒子が存在する確率を掛け，それを $\boldsymbol{a}$ と $\boldsymbol{b}$ で積分したものである．

ある領域 R にある電子の数 n を知りたいとする．

$$n = \sum_i R(\boldsymbol{R}_i) = \sum_i \int \delta(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{a}) R(\boldsymbol{a})\, d^3\boldsymbol{a} = \int \rho(\boldsymbol{a}) R(\boldsymbol{a})\, d^3\boldsymbol{a}$$

であり，ここで，

$$R(\boldsymbol{a}) = \begin{cases} 1 & (R \text{ の内側}) \\ 0 & (R \text{ の外側}) \end{cases}$$

であり，

$$\rho(\boldsymbol{a}) = \sum_i \delta(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{a})$$

は，点 $\boldsymbol{a}$ での電子の密度である．

揺らぎを取り扱うことも可能である．例えば，$P(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b})$ の定義を用いて，

$$\begin{aligned} (\varphi, n^2\varphi) &= \left(\varphi, \sum_{ij} \int \delta(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{a}) \delta(\boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{b}) R(\boldsymbol{a}) R(\boldsymbol{b})\, d^3\boldsymbol{a}\, d^3\boldsymbol{b}\, \varphi\right) \\ &= N(N-1) \int R(\boldsymbol{a}) R(\boldsymbol{b}) P(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b})\, d^3\boldsymbol{a}\, d^3\boldsymbol{b} \end{aligned} \qquad (9.18)$$

が得られる．

$$\rho_{\boldsymbol{K}} = \int \rho(\boldsymbol{a}) e^{+i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}}\, d^3\boldsymbol{a}$$

あるいは

$$\rho_{\boldsymbol{K}} = \sum_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i} = \sum_i \int \delta(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{a}) e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}}\, d^3\boldsymbol{a} \qquad (9.19)$$

となる．明らかに，$\boldsymbol{K} \neq \boldsymbol{0}$ に対して，$\langle \rho_{\boldsymbol{K}} \rangle = 0$ となるが，式 (9.19) の平方をとることにより

$$\langle |\rho_{\boldsymbol{K}}|^2 \rangle = (\varphi, |\rho_{\boldsymbol{K}}|^2 \varphi) = N^2 \int e^{i\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b})} P(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b})\, d^3\boldsymbol{a}\, d^3\boldsymbol{b} = V N^2 S(\boldsymbol{K})$$

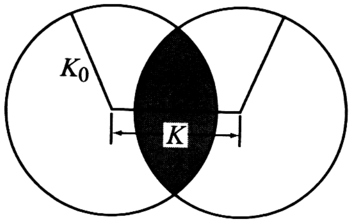


図 9.3　半径 K_0，中心が K だけ離れた 2 つの球の断面.

が導かれる．ここで，$S(\boldsymbol{K}) = \int e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}} P(\boldsymbol{R})\, d^3\boldsymbol{R}$ で，これは $P(\boldsymbol{R})$ のフーリエ変換である．式 (9.15) より，

$$S(\boldsymbol{K}) = -\frac{V}{N^2}\int F(\boldsymbol{L})F(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{L})\frac{d^3\boldsymbol{L}}{(2\pi)^3} \quad (\boldsymbol{K} \neq \boldsymbol{0}\text{ のとき}) \tag{9.20}$$

となるのが分かる．

$$F(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{L}) = \begin{cases} 1 & (|\boldsymbol{K}-\boldsymbol{L}| \leq K_0\text{のとき}) \\ 0 & (|\boldsymbol{K}-\boldsymbol{L}| > K_0\text{のとき}) \end{cases}$$

を思い出すと，$S(\boldsymbol{K})$ が図 9.3 で灰色の部分の体積であることを示すことができる．この体積を計算することにより，

$$S(\boldsymbol{K}) = \begin{cases} -\dfrac{1}{N}\left[1 - \dfrac{3}{4}\dfrac{K}{K_0} + \dfrac{1}{16}\left(\dfrac{K}{K_0}\right)^3\right] & (K \leq 2K_0,\ K \neq 0\text{ のとき}) \\ 0 & (K > 2K_0\text{のとき}) \end{cases} \tag{9.21}$$

を得る．

練習問題　音波について $\langle|\rho_{\boldsymbol{K}}|^2\rangle$ を計算せよ．得られた揺らぎは実際の電子気体の揺らぎより大きいか小さいか？

9.4　相関 (correlation) エネルギー

一様な正電荷中の電子気体を考えよう．式 (9.4) の行列式の形の電子の波動関数 φ は，図 9.2 に示したような，排除体積を持つ動径分布関数 $P(R)$ を

もたらす．これから，クーロンエネルギーは，

$$\left(\varphi, \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi\right) = \frac{VN^2}{2} \int \frac{e^2}{R} P(\boldsymbol{R})\, d^3\boldsymbol{R} = \frac{VN^2}{2} \int \frac{4\pi e^2}{K^2} S(\boldsymbol{K}) \frac{d^3\boldsymbol{K}}{(2\pi)^3} \tag{9.22}$$

のように計算される．ここで，$S(\boldsymbol{K})$ は $P(\boldsymbol{R})$ のフーリエ変換である．式 (9.21) の $S(\boldsymbol{K})$ の表式を使うと，式 (9.22) は，

$$\left(\varphi, \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi\right) = -N \frac{0.916}{r_s} \text{ Ry} \tag{9.23}$$

のように計算される．ここで，r_s は式 (9.9) で，$r_s = r_0/a_0$ と定義されており，a_0 はボーア半径，$(4\pi/3)r_0^3$ は 1 電子あたりの体積である．

この系の 1 電子あたりの全エネルギーは，通常，

$$E = 2.21/r_s^2 - 0.916/r_s + \varepsilon_c \text{ Ry} \tag{9.24}$$

のように書かれる．最初の項は 9.1 節で計算した運動エネルギーである．ε_c は**相関**エネルギーと呼ばれる．しかし，実際は真のエネルギー E と式 (9.24) の右辺の最初の 2 項との差である．ε_c はときとして**愚鈍性**エネルギー E_s とも呼ばれる[5]．

ε_c を計算しようという試みはある．電子密度が低い，つまり r_s が大きいときは，式 (9.24) より，運動エネルギーはポテンシャルエネルギーに比べ無視できることが分かる．もし，電子を規則的に配列させるとするなら，r_s が大きいときは，体心立方構造が最も低いポテンシャル (potential) エネルギー

$$E_{\text{pot}} = -\frac{1.7}{r_s} \text{ Ry} \tag{9.25}$$

を与える．式 (9.24) と式 (9.25) を比較することにより，大きな r_s に対して，

$$\varepsilon_c = -\frac{0.88}{r_s} \text{ Ry} \tag{9.26}$$

となるのが分かる．ウィグナーは r_s が小さい場合についても調べ，最良の見積もりが

$$\varepsilon_c = -\frac{0.88}{r_s + 7.8} \text{ Ry} \tag{9.27}$$

[5] ［訳注］原著では，“stupidity energy”．いうまでもなく，ファインマンのジョークである．

となるとした[6].

式 (9.26) の計算において，電子は体心立方格子の格子点上にあるとし，その波動関数はデルタ関数とした．これとは異なる波動関数を使えば，エネルギーに対して，もっとよい見積もりを得ることができる．体心立方格子の格子点 1 個につき 1 つの電子がその近傍でガウス分布するとし，分布の形状を変化させる計算がなされた．この方法で，数値的に妥当な結果が得られている．

9.5 プラズマ (plasma) 振動[7]

伝導体において，不純物イオンが導入されると電気抵抗が増す．この抵抗率の増加は，余分な正の電荷により電子が散乱されることによる．しかし，この散乱による抵抗率の計算値は，観測値に比べ，ずっと大きい．これは，この余分な正の電荷のまわりに電子が集まって電子密度が増加することで，この正の電荷が部分的に中性化していることを示唆している．例えば，フェルミ–トーマス (Thomas) モデルでは，電子密度の変化は，(ゆっくり変化する) ポテンシャル φ と

$$\frac{\delta n}{n} = \frac{3}{2}\frac{\delta E_F}{E_F} = \frac{3}{2}\frac{e\varphi}{E_F}$$

のように関係づけられる．ここで，E_F はフェルミ・エネルギーである．よって，

$$\mathrm{div}\ \boldsymbol{D} = \mathrm{div}\ \boldsymbol{E} - 4\pi e\,\delta n = \left[\nabla^2 - \frac{6\pi n e^2}{E_\mathrm{F}}\right]\varphi$$

となるので，誘電率は，

$$\varepsilon(k) = \frac{k^2 + 6\pi n e^2/E_\mathrm{F}}{k^2}$$

となる．明らかにこれは，点電荷の電場は距離 $(E_\mathrm{F}/6\pi n e^2)^{1/2}$ （フェルミ–トーマス波長）で減衰してゼロになることを意味し，よって，点電荷の近くの δn も同様な減衰をする．そのため，点電荷は，(正の電荷の場合は) その

[6] ［原注］E.P. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934); *Trans. Far. Soc.* **34**, 678 (1938) を見よ．また，電子相関に関しては，D. Pines, *Solid State Physics* **1**, 375 (1955) の脚注を見よ．

[7] ［訳注］ハーケン著（松原武生，村尾剛訳）『固体の場の量子論（下）』吉岡書店 (1978) の第 IV 章も参考になる．

まわりに小さなクラスターを形成した電子によって遮蔽される．

上述のことは，伝導体中の電子各々についても適用される．δn は今度は負であり，各々の電子は自身のまわりに「ホール」を作り，その中を動いている．これは，図 9.2 の効果とは別の効果である．同様な電子密度の揺らぎはプラズマ振動を引き起こす．これは，以下のようにして計算できる．

1 次元の電子の（数）密度における正弦波型の揺らぎ

$$\rho = \rho_{\text{平均}} + (\delta\rho)\cos kx \tag{9.28}$$

を考えよう．局所密度の変化によるポテンシャルエネルギーの増加は，

$$E_1 = \frac{1}{2}\int \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2}(\delta\rho)^2 \cos^2 kx\, dx \tag{9.29}$$

となる．ここで，ε は密度に依存するフェルミ球のエネルギーである．音の理論から，音速 c_0 の音波は，

$$\partial^2\varepsilon/\partial\rho^2 = (m/\rho_{\text{平均}})c_0^2 \tag{9.30}$$

と書けることが分かっている．ここで，m は電子の質量である．荷電粒子からなるプラズマでは，ポテンシャルエネルギーに対して他の寄与，つまり静電ポテンシャルがある．これは，ポアソン (Poisson) 方程式

$$-\nabla^2 V = -4\pi e(\delta\rho)\cos kx \tag{9.31}$$

から計算できて，その解は，

$$V = -4\pi e(\delta\rho)\frac{\cos kx}{k^2} \tag{9.32}$$

となる．そうすると，静電ポテンシャルによるエネルギーは，

$$\begin{aligned} E_2 &= \frac{1}{2}\int(-e\rho)V\, dx \\ &= \frac{1}{2}\int \frac{4\pi e^2}{k^2}(\delta\rho)^2\cos^2 kx\, dx \end{aligned} \tag{9.33}$$

となる．式 (9.29) と (9.33) を足し合わせると，全ポテンシャルエネルギーが

$$E_1 + E_2 = \frac{1}{2}\int\left(\frac{m}{\rho_{\text{平均}}}c_0^2 + \frac{4\pi e^2}{k^2}\right)(\delta\rho)^2\cos^2 kx\, dx \tag{9.34}$$

となることが分かる．この量は，式 (9.28) の波の運動エネルギー

$$K = \frac{1}{2}\int \frac{m}{\rho_{平均}}\frac{\omega_k^2}{k^2}(\delta\rho)^2 \cos^2 kx\, dx \tag{9.35}$$

に等しい．ここで ω_k は波

$$u = Ae^{i(\omega_k t - k\cdot x)}$$

の角振動数である．式 (9.34) と (9.35) が等しいとすると，

$$c_k^2 = c_0^2 + 4\pi e^2 n_0/mk^2 \tag{9.36}$$

と書ける．ここで，

$$c_k = \omega_k/k$$

とおき，$\rho_{平均}$ を n_0 とおいた．式 (9.36) の第 2 項に対して，プラズマ振動数

$$\omega_P = (4\pi e^2 n_0/m)^{1/2}$$

を導入する．そうすると，式 (9.36) は，

$$\omega_k = \sqrt{\omega_P^2 + c_0^2 k^2} \tag{9.37}$$

と書ける．

プラズマ振動を発生させるのに必要な最低エネルギーは $\hbar\omega_P$ で，およそ 10 から 15 eV である．これは，電子ビームをアルミニウムあるいはベリリウムの薄膜に当てることにより，すでに観測されている．

読者は，この半古典論的な取り扱いをどうしたら量子論での縮退した電子気体の描像に当てはめることができるのか疑問に思うかもしれない．これを調べるため，波数ベクトル $\boldsymbol{q}$ の励起状態をフェルミの海より作り出す最も簡単な方法は $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ がフェルミ球の外側，$\boldsymbol{k}$ が内側にあるような，ある「許容励起の」$\boldsymbol{k}$ についての演算子 $a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^\dagger a_{\boldsymbol{k}}$ を用いることであることに着目する．特定の $\boldsymbol{k}$ に限定する理由はないので，

$$\hat{O} = \sum f(\boldsymbol{k}) a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^\dagger a_{\boldsymbol{k}}$$

という形にする．状態 $\hat{O}|0\rangle$ の平均エネルギーは，

$$E = \sum_{\boldsymbol{k}} (\varepsilon_0 + \theta(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}))\,|f(\boldsymbol{k})|^2 + \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} (V(\boldsymbol{q}) - V(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'))\, f^*(\boldsymbol{k}) f(\boldsymbol{k}')$$

$$\left(\theta(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) = \frac{\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{q}}{m} + \frac{q^2}{2m}\right)$$

となり，これを規格化条件

$$\sum_{\text{許容励起の}\boldsymbol{k}} |f(\boldsymbol{k})|^2 = 1$$

の下に最小化することを試みる．明らかに，これは結局のところ（許容励起の $\boldsymbol{k}$ についてのみの）行列 A

$$A_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = (\varepsilon_0 - \lambda + \theta(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}))\,\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} + V(\boldsymbol{q}) - V(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}')$$

を対角化することになる．大きい $\boldsymbol{q}$ に対しては，$\theta(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q})$ が結果に支配的であると考えられるので，この場合に有利な励起は電子–ホール対，$f(\boldsymbol{k}) = \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_0}$ である．しかし，$\boldsymbol{q}$ が十分小さいときは，クーロン・ポテンシャルの長距離性から $V(\boldsymbol{q})$ が結果に支配的であると予想され，よって，$f(\boldsymbol{k})$ を最小化すると $f(\boldsymbol{k}) \sim (\text{一定})$ になる．そうすると，この場合に有利な $\hat{O}$ は，

$$\hat{O} \sim \sum_{\boldsymbol{k}} a^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}$$

である．これは波数 $\boldsymbol{q}$ の密度揺らぎの演算子そのものである．

以上の定性的な議論から，小さな $\boldsymbol{q}$ に対しては密度揺らぎが重要な役割を果たすはずであるという結論に達する．

次に，どうすればこの微視的描像をより正確なものにできるのか調べよう．

9.6　乱雑位相近似 (RPA)

ボーム (Bohm) とパインズ (Pines) はプラズマ振動について次のように議論した．ハミルトニアンを

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{9.38}$$

とする．ポテンシャルエネルギーをフーリエ変換すると，

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{K}'}\frac{4\pi e^2}{K'^2}\left[\sum_i e^{i\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{R}_i}\sum_j e^{-i\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{R}_j} - N\right] \quad (9.39)$$

と書ける（N を差し引くことで，$i=j$ の自己エネルギーの項を除いている）．

次に，密度揺らぎの運動方程式を書き下そう．密度演算子

$$\rho(\boldsymbol{x}) = \sum_i \delta(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{x}) \quad (9.40)$$

のフーリエ成分は

$$\rho_{\boldsymbol{K}} = \sum_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i} \quad (9.41)$$

となる．$\rho_{\boldsymbol{K}}$ についてのハイゼンベルクの運動方程式について調べよう．

$\rho_{\boldsymbol{K}}$ の運動方程式は，

$$\dot{\rho}_{\boldsymbol{K}} = i(H\rho_{\boldsymbol{K}} - \rho_{\boldsymbol{K}}H) = i\sum_l e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_l}\frac{\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{P}_l + \boldsymbol{K}/2)}{m} \quad (9.42)$$

と計算できる．ここで，$\boldsymbol{P}_l$ は l 番目の電子の運動量演算子である．式 (9.42) を導くにあたって，式 (9.41) の $\rho_{\boldsymbol{K}}$ が式 (9.39) のポテンシャルエネルギーの項と交換することと，関係式

$$\boldsymbol{P}_l e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_l} - e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_l}\boldsymbol{P}_l = \boldsymbol{K}e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_l} \quad (9.43)$$

を用いた（$\hbar = 1$ とする単位系を用いていることを忘れないこと）．$\ddot{\rho}_{\boldsymbol{K}}$ を求めるには，式 (9.42) は式 (9.39) のポテンシャルの部分と，もはや交換しないことに注意して，

$$\begin{aligned}\ddot{\rho}_{\boldsymbol{K}} = &-\sum_l e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_l}\frac{[\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{P}_l + \boldsymbol{K}/2)]^2}{m^2} \\ &-\frac{1}{V}\sum_{\substack{\boldsymbol{K}'\\ l,j}}\frac{4\pi e^2}{mK'^2}e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_l}e^{-i\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{R}_l}e^{i\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{R}_j}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{K}'\end{aligned} \quad (9.44)$$

を得る．

ここで，大ざっぱな近似

$$\sum_l e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_l}\frac{[\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{P}_l+\boldsymbol{K}/2)]^2}{m^2}\approx\frac{K^2p_f^2}{3m^2}\sum_l e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_l}=\frac{K^2p_f^2}{3m^2}\rho_{\boldsymbol{K}} \tag{9.45}$$

を行う．ただし，p_f はフェルミ準位での運動量である．分母の “3” は 3 方向に対する平均による．

式 (9.44) の第 2 項に関しては，$\boldsymbol{K}'=\boldsymbol{K}$ の項と $\boldsymbol{K}'\neq\boldsymbol{K}$ の項に分ける．前者に対しては，

$$\frac{4\pi e^2}{m}\frac{N}{V}\sum_j e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_j}=\frac{4\pi e^2 n}{m}\rho_{\boldsymbol{K}} \tag{9.46}$$

となる．ここで $n=N/V$ は単位体積あたりの電子数である．$\boldsymbol{K}'\neq\boldsymbol{K}$ の場合は，

$$\sum_{\substack{\boldsymbol{K}',j\\ \boldsymbol{K}'\neq\boldsymbol{K}}}\frac{4\pi e^2}{mK'^2}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{K}'e^{i\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{R}_j}\sum_l e^{i(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}')\cdot\boldsymbol{R}_l} \tag{9.47}$$

と書ける．ボームとパインズは比較的高密度の場合，この項が小さいことを示した．この項を無視して得られる結果は**乱雑位相近似**（random phase approximation，しばしば RPA と略記される）と呼ばれる．この近似の物理的解釈は，$\boldsymbol{R}_l$ が広い範囲にわたって様々な位置に分布するなら，和 $\sum_l$ の様々な項は互いに打ち消し合う傾向があり，その結果，この和は小さくなるということである．ここで強調すべくは，ボームとパインズはこの近似を単に仮定したというよりはむしろ導出したということである．

以上の考察によって，式 (9.44) は，

$$\ddot{\rho}_{\boldsymbol{K}}=-\omega_{\boldsymbol{K}}^2\rho_{\boldsymbol{K}} \tag{9.48}$$

のように簡単化される．ここで，

$$\omega_{\boldsymbol{K}}^2=p_f^2K^2/3m^2+4\pi e^2n/m \tag{9.49}$$

である．最後の項は，プラズマ振動数

$$\omega_P^2=4\pi e^2n/m \tag{9.50}$$

を与える．

9.7 変分を用いる方法

プラズマ状態は変分法を用いて調べることができる．この状態は，プラズマの振動モードによって変更を受けた自由電子の状態とみなすことができる．よって，試行関数として

$$\varphi_{\text{試行関数}} = \exp\left[-\sum_{\boldsymbol{K}} \alpha_{\boldsymbol{K}} |\rho_{\boldsymbol{K}}|^2\right] \varphi_{\text{自由電子}} \tag{9.51}$$

を用いてよいであろう．ここで，$\rho_{\boldsymbol{K}}$ は密度演算子のフーリエ係数

$$\rho_{\boldsymbol{K}} = \sum_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i}$$

であり，式 (9.51) の $\alpha_{\boldsymbol{K}}$ は変分パラメーターである．エネルギーを最小化すると，ボームとパインズによる取り扱いは，波数に対して臨界値 $K_{\rm cr}$ を設定し，$\alpha_{\boldsymbol{K}}$ を

$$\alpha_{\boldsymbol{K}} = \begin{cases} \dfrac{2\pi e^2}{\hbar\omega_P K^2} & (K < K_{\rm cr}\text{のとき}) \\ 0 & (K > K_{\rm cr}\text{のとき}) \end{cases} \tag{9.52}$$

のように選ぶことに対応していることが分かる．よって，プラズマ振動の基底状態は，

$$\varphi = \exp\left[-\sum_{K<K_{\rm cr}} \frac{2\pi e^2}{\hbar\omega_P K^2} |\rho_{\boldsymbol{K}}|^2\right] \varphi_{\text{自由電子}} \tag{9.53}$$

となる．

上の形の波動関数を用いた変分計算[8]を行うと，小さい r_s についてはウィグナーの値より少しだけ大きい相関エネルギーを得るが，$r_s \gtrsim 4$ ではこれと一致する．この相関エネルギーの値は大きな（つまり現実的な）密度については改良を加えた RPA 理論よりも大きい[9]．

---

[8] ［原注］T. Gaskell, *Proc. Phys. Soc.* (London), **72**, 685 (1958).

[9] ［原注］J. Hubbard, *Proc. Phys. Soc.* (London), A**243**, 336 (1957); P. Nozières and D. Pines, *Phys. Rev.* **111**, 442 (1958).

9.8 相関エネルギーとファインマン・ダイアグラム

次に，電子気体の相関エネルギーを求めることを考える．これを求めるのには，(後で示すように) より簡単な方法があるが，ブルックナー (Brueckner) とゲルマン (Gell-Mann) の論文[10]に基づくここでの方法はファインマン・ダイアグラムの手順の典型例であるという利点がある．ダイアグラムによる方法は，非常に有用であることが示されており，量子電気力学に関して広く応用されている．実は，ダイアグラムによる方法が考案されたのは，まさにこの量子電気力学においてであった (6.12 節)．

ここでの問題は次のように述べることができる．すなわち，金属中の電子気体において，電子同士はクーロンポテンシャルを通じて相互作用する．ハミルトニアンは，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{9.54}$$

で与えられる．クーロン相互作用による相関エネルギー ΔE を求めたい．式 (9.54) は，生成消滅演算子を用いて書きかえることができる．$a_{\boldsymbol{P}}^{\dagger}$ を電子の生成演算子とする．つまり，$a_{\boldsymbol{P}}^{\dagger}$ は，波動関数 $e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}}$ を持った運動量 $\boldsymbol{P} = \hbar\boldsymbol{K}$ の電子を生成する．すると，$a_{\boldsymbol{P}}$ は電子を消滅させ，いつものように $a_{\boldsymbol{P}'}a_{\boldsymbol{P}}^{\dagger} + a_{\boldsymbol{P}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{P}'} = \delta_{\boldsymbol{P},\boldsymbol{P}'}$ とする．6.8 節の方法により，式 (9.54) は，

$$\begin{aligned} H =& \sum_{\boldsymbol{P}}\frac{P^2}{2m}a_{\boldsymbol{P}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{P}} + \frac{2\pi e^2\hbar^2}{V}\sum_{\boldsymbol{Q}}\frac{1}{Q^2}\sum_{\boldsymbol{P}_1}\sum_{\boldsymbol{P}_2}a_{\boldsymbol{P}_1+\boldsymbol{Q}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{P}_2-\boldsymbol{Q}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{P}_2}a_{\boldsymbol{P}_1} \\ =& H_0 + H_1 \end{aligned} \tag{9.55}$$

と書くことができる．この式の $\boldsymbol{Q}$ 依存性は形式的には式 (9.54) のフーリエ変換により得ることもできるが，$\boldsymbol{Q}$ は，クーロン相互作用により 2 つの電子間でやりとりされた運動量を表しているにすぎない．$2\pi e^2\hbar^2/VQ^2$ はそのような運動量の移動が起こる確率振幅である．この式を簡単にするには，いく

[10] ［原注］相関エネルギーに関する参考文献をいくつかあげておく．D. Pines, *Solid State Physics* **1**, 367 (1955); D. Bohm and D. Pines, *Phys. Rev.* **92**, 609 (1953); M. Gell-Mann and K.A. Brueckner, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957); D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids*, W.A. Benjamin, Inc., Menlo Park, Calfornia, 1966.

つか方法がある．その中で主要なものは，ホールの消滅演算子と生成演算子である b と $b^\dagger$ の導入である．$T=0$ では，フェルミ準位 $\varepsilon_0 = P_0^2/2m$ よりエネルギーの低い状態は満たされている．そこで $b^\dagger$ と b を

$$a_{\boldsymbol{P}} = \begin{cases} a_{\boldsymbol{P}} & (P > P_0\text{のとき}) \\ b^\dagger_{-\boldsymbol{P}} & (P < P_0\text{のとき}) \end{cases},$$

$$a^\dagger_{\boldsymbol{P}} = \begin{cases} a^\dagger_{\boldsymbol{P}} & (P > P_0\text{のとき}) \\ b_{-\boldsymbol{P}} & (P < P_0\text{のとき}) \end{cases} \tag{9.56}$$

のように定義する．つまり，例えばフェルミ準位の下にあった電子がフェルミ準位の上に飛び移ったときは，電子とホールが 1 つずつできたとみなす，などである．$V = N(4\pi/3)r_0^3$ で r_0 を定義し，$\alpha = (4/9\pi)^{1/3}$ とすると，$P_0 = \hbar/\alpha r_0$ である（N は電子数，V は電子気体の体積）．運動量 P を，フェルミ運動量を単位として表し ($P_0 = 1$)，エネルギーを Ry 単位で表す[11]．

通常の摂動論では

$$\Delta E = \langle 0|H_1|0\rangle + \sum_{n\neq 0} \frac{(H_1)_{0n}(H_1)_{n0}}{E_0 - E_n} + \sum_{n\neq 0}\sum_{m\neq 0} \frac{(H_1)_{0m}(H_1)_{mn}(H_1)_{n0}}{(E_0-E_m)(E_0-E_n)} + \cdots \tag{9.57}$$

である．式 (9.57) は，

$$\Delta E \text{ “=” } \langle 0|H_1|0\rangle + \left\langle 0\middle|H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1\middle|0\right\rangle + \left\langle 0\middle|H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1\middle|0\right\rangle + \cdots \tag{9.58}$$

と書くこともできる．

式 (9.58) で等号を引用符で囲ったのは，この式は，ある注釈をつけた場合にのみ正しいことを示すためである．この注釈はファインマン・ダイアグラムを用いて表現するなら驚くほど簡単であると分かる．これについては，すぐ後で述べる．式 (9.57), (9.58) の表記法はなじみのものである．つまり，$\langle 0|H_1|0\rangle = \int \varphi_0^* H_1 \varphi_0\, dx$ や

---

[11] ［訳注］この単位変換は 9.9 節の最後の式を除いて実際はなされていない．また，原著にはこの節の残りの部分と 9.9 節に本質的な誤りがいくつかあった．それらについては，本文の修正を最小限にとどめ，脚注に必要な説明を付した．

$$(H_1)_{mn} = \int \varphi_m^* H_1 \varphi_n \, dx \tag{9.59}$$

などで，ここで，$H_0\varphi_n = E_n\varphi_n$ である．計算を続ける前に，式 (9.58) の「意味」について考えてみよう．まず最初に，式 (9.57) と (9.58) が（ほとんど）同じことを示すのは簡単である．通常の行列の積の法則により，

$$\begin{aligned}\left\langle 0 \middle| H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 \middle| 0 \right\rangle &\equiv \left(H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 \right)_{00} \\ &= \sum_{n,m} (H_1)_{0m} \left(\frac{1}{E_0 - H_0} \right)_{mn} (H_1)_{n0}\end{aligned} \tag{9.60}$$

となる．しかし，数学的に病的な場合を除いて，

$$\int \varphi_m^* f(H_0) \varphi_n \, dx = f(E_n) \int \varphi_m^* \varphi_n \, dx = \delta_{mn} f(E_n)$$

である．よって，

$$\left(\frac{1}{E_0 - H_0} \right)_{mn} = \delta_{mn} \frac{1}{E_0 - E_n}$$

となり，式 (9.60) は，

$$\sum_n \frac{(H_1)_{0n}(H_1)_{n0}}{E_0 - E_n}$$

に等しい．式 (9.58) につけるべき注釈の 1 つは，全ての行列を掛け合わせる際に $n = 0$ の項を除くということである．このことは，$1/(E_0 - H_0)$ と書く代わりに $(1 - |0\rangle\langle 0|)/(E_0 - H_0)$ とすることでより正確に表すことができる．

次に述べるべきことは，式 (9.58) がなぜ摂動展開を表しているのかをより直接的に理解することが可能だということである．ここでは，証明はせずに，要（かなめ）となるのは行列の恒等式

$$\frac{1}{A + B} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A} B \frac{1}{A} + \frac{1}{A} B \frac{1}{A} B \frac{1}{A} - \cdots \tag{9.61}$$

の収束性であるとだけ述べるにとどめる[12]．

[12] ［原注］式 (9.61) は次のようにして示せる．

$$S = \frac{1}{A} - \frac{1}{A} B \frac{1}{A} + \frac{1}{A} B \frac{1}{A} B \frac{1}{A} - \cdots$$

とおく．左から，A を掛けると

$$AS = 1 - B\frac{1}{A} + B\frac{1}{A}B\frac{1}{A} - \cdots = 1 - BS$$

となり，よって，$(A + B)S = 1$ を得る．

再び問題の本筋に戻る．式 (9.55) と (9.56) を用いて，H_1 で許される基本過程を図 9.4 のダイアグラムで表すことができる．下へ向かう矢印はホールを，上へ向かう矢印は電子を表している．点線の下側は「相互作用の前」，上側は「相互作用の後」を表している．

図 9.4 について少し解説をしておくと役立つかもしれない．過程 (a) は真空あるいは基底状態から始まることができる唯一のものである．(a) は 1 対の電子とホールが生成され，運動量の差 $\boldsymbol{Q}$ が点線を通じて伝搬し，もう 1 対の電子とホールが生成され，それらの運動量は全体として保存される過程と

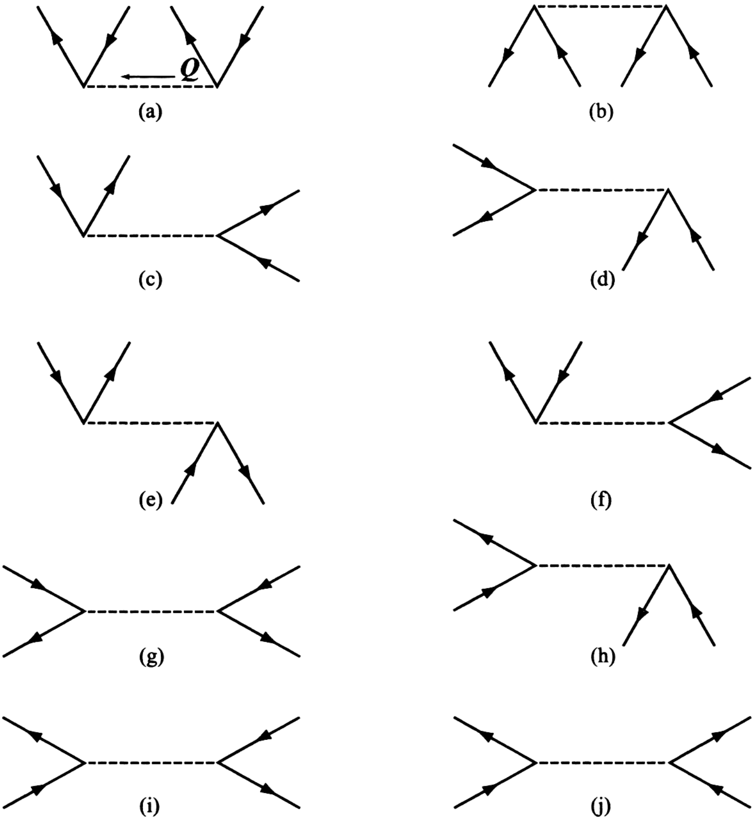


図 9.4　H_1 で許される基本過程.

解釈できる．一般的には，ダイアグラムの連結部分は運動量を保存する2粒子間の相互作用を表している．他の例として，(c) は1つの電子が消滅し，（運動量の異なる）2つの電子と1つのホールが生成する過程を表現している．

図9.4が式(9.58)の目的とする行列要素を計算するのにどのように使われるのかを示すために，まず，2次摂動項

$$\left\langle 0 \middle| H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 \middle| 0 \right\rangle = \varepsilon^{(2)}$$

に焦点を絞って考える．最初の演算子 H_1 は，基底状態の波動関数に作用するので，この演算操作は図9.4の(a)に対応しているはずである．

次の H_1 の作用では，基底状態に戻らなければならない．というのは，$A\varphi_0 = a\varphi_0$ でないかぎり $\langle 0|A|0\rangle = 0$ であるからである（$(E_0 - H_0)^{-1}$ を作用しても，状態は変わらない）．全ての可能な演算操作は図9.4に与えられており，この図より，単に(b)を(a)の上につけ足せば，基底状態もしくは真空に戻ることができることはただちに見てとれる．結果がどうなるかは，図9.5を見てほしい．

図9.5の各々のダイアグラムに伴う確率振幅や数式などについて論ずる前に，一息ついて図9.6と9.7の3次と4次のダイアグラムを眺めてほしい．図9.6の(a)と(b)は共に図9.4に示されている基本ダイアグラム(a), (b), (e)で構成されている．

ダイアグラムが4次に達したときに新たな成分が出現する．図9.7のダイアグラムは見たところ正当な過程を表現している．しかし，この場合，ダイアグラムは2つの独立な部分，あるいは非連結なクラスターから構成されていることに注意してほしい．非連結なクラスターは無視し，勘定に入れてはならないことを示すことができる（というのは，これらは $|n\rangle = |0\rangle$ を式(9.58)の中間過程で含んでいるからである）．すなわち，図9.7の過程は実は正当

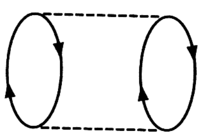
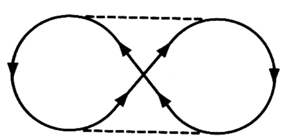
$\varepsilon^{(2)}$ =

+


図9.5　図9.4 (a) と (b) の演算操作の組み合わせ．

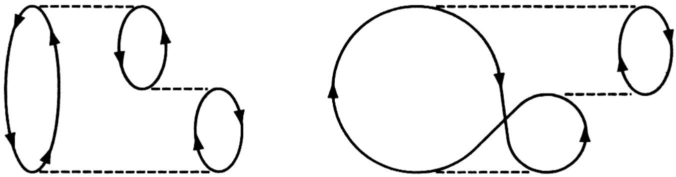


図 **9.6**　2 つの 3 次のダイアグラム.

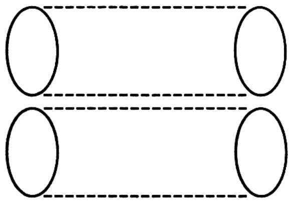


図 **9.7**　4 次のダイアグラムの 1 つ.

なものでなく，存在しない．つまるところ，非連結なクラスターは勘定に入れてはならないというのが式 (9.58) に添えるべき注釈である．このように書き添えることで，この式の等号につけた引用符を取り除くことができる．

$\varepsilon^{(2)}$ の計算に立ち返って,「図 9.5 の各々のダイアグラムにどのような数式が対応しているのか？」を問うてみる．最初に述べるべきことは，全ての基本ダイアグラム（図 9.4）は，Q をクーロン相互作用の運動量（式 (9.55)）とすると，確率振幅 $2\pi e^2\hbar^2/VQ^2$ を持っているということである．次に図 9.5 の最初のダイアグラムを考えよう．これは図 9.8 に改めて示されていて，$\boldsymbol{q}$,

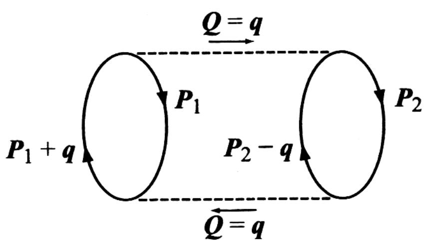


図 **9.8**　図 9.5 の最初のダイアグラム.

$\boldsymbol{P}_1, \boldsymbol{P}_2$ は任意であり，他の量は一定である．式 (9.58) から，

$$\varepsilon^{(2)} = \left\langle 0 \middle| H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 \middle| 0 \right\rangle \tag{9.62}$$

である．式 (9.62) から，ある与えられた $\boldsymbol{q}$ に対する確率振幅は（V を体積として），

$$\left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V}\right)^2 \frac{1}{q^2} \frac{1}{q^2} \frac{1}{E_0 - E_n} \tag{9.63}$$

となるべきだと分かる．ここで，$|n\rangle$ は図 9.8 の中間状態である．いま，

$$\begin{aligned} E_n - E_0 =& \frac{(\boldsymbol{P}_1 + \boldsymbol{q})^2}{2m} - \frac{P_1^2}{2m} + \frac{(\boldsymbol{P}_2 - \boldsymbol{q})^2}{2m} - \frac{P_2^2}{2m} \\ =& \frac{1}{m}\left(q^2 + (\boldsymbol{P}_1 - \boldsymbol{P}_2) \cdot \boldsymbol{q}\right) \end{aligned} \tag{9.64}$$

である．ここでは，フェルミ準位をエネルギーの基準としているので，ホールのエネルギーは負になることに注意する．$1/(E_0 - H_0)$ は**伝搬関数**と呼ばれ，$-m/[q^2 + (\boldsymbol{P}_1 - \boldsymbol{P}_2) \cdot \boldsymbol{q}]$ は**伝搬因子**と呼ばれる $(2\pi e^2 \hbar^2/V)^2 (1/q^2)(1/q^2)$ は結合の強さである．よって，与えられた $\boldsymbol{P}_1, \boldsymbol{P}_2, \boldsymbol{q}$ に対して図 9.8 に示した過程に伴う確率振幅は，

$$A = \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V}\right)^2 \frac{1}{q^2} \frac{1}{q^2} \frac{-m}{q^2 + (\boldsymbol{P}_1 - \boldsymbol{P}_2) \cdot \boldsymbol{q}} \tag{9.65}$$

となる.（図 9.8 のダイアグラムに伴う）全確率振幅 A_T を得るためには，$\boldsymbol{P}_1$, $\boldsymbol{P}_2$, $\boldsymbol{q}$ についての和をとらなければならない．よって，

$$A_T = \iiint \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V}\right)^2 \frac{1}{q^2} \frac{1}{q^2} \frac{-m}{q^2 + (\boldsymbol{P}_1 - \boldsymbol{P}_2) \cdot \boldsymbol{q}} V^3 \frac{d^3\boldsymbol{q}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3\boldsymbol{P}_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3\boldsymbol{P}_2}{(2\pi\hbar)^3} \tag{9.66}$$

となる．この積分は，R をフェルミ球とすると，$\boldsymbol{P}_1$ と $\boldsymbol{P}_2$ が R の内側に，$\boldsymbol{P}_1 + \boldsymbol{q}$ と $\boldsymbol{P}_2 - \boldsymbol{q}$ が R の外側にあるという条件で行う．さらに，電子のスピンの和を考慮すると（1 個のループにつき因子 2 が現れ）因子 4 がつけ加わる．

図 9.5 の第 2 のダイアグラムについて考えよう．これは，図 9.9 にも示されている．

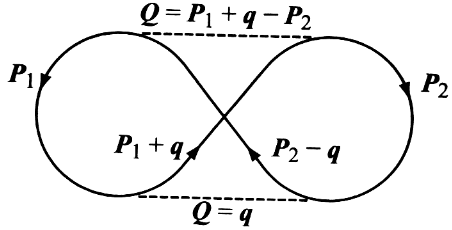


図 **9.9**　図 9.5 の第 2 のダイアグラム.

図 9.9 を調べてみれば，ただちにその確率振幅を

$$A_T = (-1)\iiint \left(\frac{2\pi e^2\hbar^2}{V}\right)^2 \frac{1}{q^2}\frac{1}{(\boldsymbol{P}_1+\boldsymbol{q}-\boldsymbol{P}_2)^2}\frac{-m}{q^2+(\boldsymbol{P}_1-\boldsymbol{P}_2)\cdot\boldsymbol{q}} \times V^3\frac{d^3\boldsymbol{q}\,d^3\boldsymbol{P}_1\,d^3\boldsymbol{P}_2}{(2\pi\hbar)^9} f(\boldsymbol{P}_1)f(\boldsymbol{P}_2)[1-f(\boldsymbol{P}_1+\boldsymbol{q})][1-f(\boldsymbol{P}_2-\boldsymbol{q})] \tag{9.67}$$

と書き下すことができる．ここで，

$$f(\boldsymbol{P}) = \begin{cases} 1 & (P < P_0 \text{のとき}) \\ 0 & (P > P_0 \text{のとき}) \end{cases}$$

である．($f(\boldsymbol{P})$ を含んだ) 最後の因子を導入することで，式 (9.66) の後の積分範囲についての説明を省くことができる．よって，この式の積分は $-\infty$ から ∞ まで行ってよい．各々の確率振幅の符号は次のようにして決める．フェルミ–ディラック統計（いまの場合）においては，各々の閉じた「物質」ループの符号は -1 である[13]．ボース–アインシュタイン統計においては，各々の閉じた物質ループの符号は $+1$ である．図 9.10 (a) と (b) はそれぞれ 1 つ

[13] ［訳注］物質ループの符号は標準的な規則では 1 粒子伝搬関数に関連して現れるのであるが，ここでは伝搬関数の部分は別の方法で取り扱っているため，この規則に従って符号をつけてはならない．式 (9.67) のようにループに交差がある場合はマイナス符号が必要だが，式 (9.68) ではつけてはいけない．この符号を知るには，H_1 のダイアグラムに対応する項を拾いだして，符号を調べるとよい．例えば図 9.4 の基本ダイアグラム (a) で点線の左側で流入線と流出線のそれぞれに運動量 $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{L}'$ が，右側のそれらに運動量 $\boldsymbol{R}$, $\boldsymbol{R}'$ が付随しているとすると，これは係数を除いて H_1 の項 $(a^\dagger_{\boldsymbol{L}'}a^\dagger_{\boldsymbol{R}'}a_{\boldsymbol{R}}a_{\boldsymbol{L}})$ に対応する（演算子の順番に注意！）．図 9.9 のダイアグラムは，図 9.4 の基本ダイアグラム (a) と (b) から構成されているが，これらに対応する H_1 の項は，それぞれ $(a^\dagger_{\boldsymbol{P}_1+\boldsymbol{q}}a^\dagger_{\boldsymbol{P}_2-\boldsymbol{q}}a_{\boldsymbol{P}_2}a_{\boldsymbol{P}_1})$ と $(a^\dagger_{\boldsymbol{P}_1}a^\dagger_{\boldsymbol{P}_2}a_{\boldsymbol{P}_1+\boldsymbol{q}}a_{\boldsymbol{P}_2-\boldsymbol{q}})$ であり，これから $\langle 0|(a^\dagger_{\boldsymbol{P}_1}a^\dagger_{\boldsymbol{P}_2}a_{\boldsymbol{P}_1+\boldsymbol{q}}a_{\boldsymbol{P}_2-\boldsymbol{q}})(a^\dagger_{\boldsymbol{P}_1+\boldsymbol{q}}a^\dagger_{\boldsymbol{P}_2-\boldsymbol{q}}a_{\boldsymbol{P}_2}a_{\boldsymbol{P}_1})|0\rangle = -1$ となる．

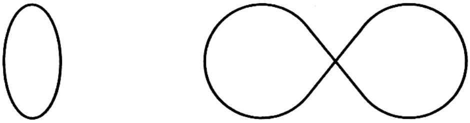


図 9.10　これら各々は 1 つの閉じた物質ループとみなす.

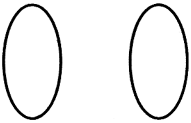


図 9.11　2 つの閉じた物質ループ.

の閉じた物質ループとみなす. 図 9.11 は 2 つの閉じた物質ループとみなす. よって, 図 9.5 の最初の項の符号は (+) で第 2 項の符号は (−) である. 図 9.5 の第 2 のダイアグラムのスピンの和とると式 (9.67) に因子 2 がつけ加わる.

9.9　より高次の摂動

図 9.12 のダイアグラムについて考えよう. 相互作用についてはいつも波数が $\boldsymbol{q}$ であることに注意したい. このダイアグラムによる摂動エネルギーへの寄与は（スピンについての和を含めて）,

$$2^3\int\left(\frac{2\pi e^2\hbar^2}{Vq^2}\right)^3\frac{d^3\boldsymbol{q}}{(2\pi\hbar)^3}\int\frac{d^3\boldsymbol{P}_1}{(2\pi\hbar)^3}\int\frac{d^3\boldsymbol{P}_2}{(2\pi\hbar)^3}\int\frac{d^3\boldsymbol{P}_3}{(2\pi\hbar)^3}V^4 \\ \times\frac{-m}{(\frac{1}{2}q^2+\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{P}_1)+(\frac{1}{2}q^2+\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{P}_2)}\frac{-m}{(\frac{1}{2}q^2+\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{P}_1)+(\frac{1}{2}q^2+\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{P}_3)} \tag{9.68}$$

となる. ここで, 積分はしかるべき範囲について行う.

分母に q のベキ乗があるので, この種のダイアグラムは q について積分するとき, 積分範囲についての制限があっても発散する. しかし, 最終的に求めたいのは, これらのダイアグラムからの寄与の和であり, この最終結果は発散しないと期待される. 発散を避けつつ, 最終結果にたどり着くためには,

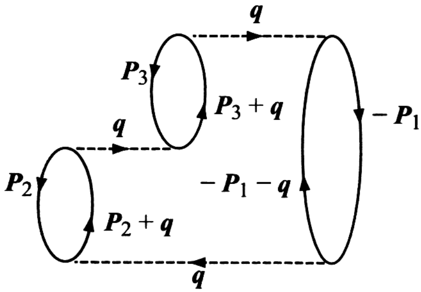


図 9.12　この種のダイアグラムは q についての積分で発散する.

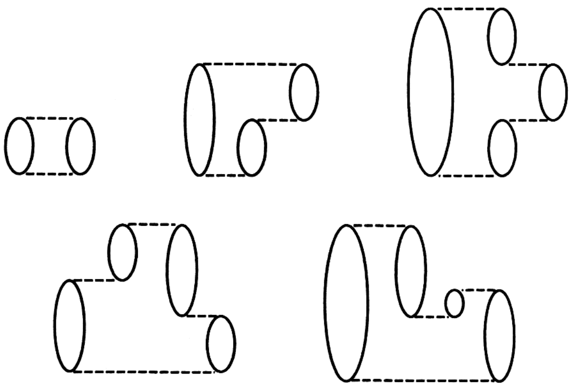


図 9.13　ソーセージ・ダイアグラム.

まず $1/q^2$ を小さな ε を使って $1/(q^2+\varepsilon^2)$ におきかえ，次に ε を含んだ状態で積分を実行し，最終段階で ε をゼロとすればよい.

だが，最悪の発散は，例えば図 9.13 にあるようなダイアグラムからもたらされる．これらは，**ソーセージ・ダイアグラム**と呼ばれる．点線で示されている全ての相互作用の q は同じである.

積分

$$F_{\boldsymbol{q}}(t) = \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3} f(\boldsymbol{p})\big(1 - f(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{q})\big) e^{-|t|(q^2/2+\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{p})} \tag{9.69}$$

と

$$A_n(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{n}\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty} dt_1\cdots dt_n\,\delta(t_1+t_2+\cdots+t_n) \times F_{\boldsymbol{q}}(t_1)F_{\boldsymbol{q}}(t_2)\cdots F_{\boldsymbol{q}}(t_n) \tag{9.70}$$

について考える．A_n の最も簡単な場合は，

$$\begin{aligned} A_2(\boldsymbol{q}) &= \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int \delta(t_1+t_2) e^{-|t_1|(q^2/2+\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{p}_1)} e^{-|t_2|(q^2/2+\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{p}_2)} \\ &\quad \times \frac{d^3\boldsymbol{p}_1}{(2\pi\hbar)^3}\frac{d^3\boldsymbol{p}_2}{(2\pi\hbar)^3} \\ &= \int \frac{d^3\boldsymbol{p}_1}{(2\pi\hbar)^3}\int \frac{d^3\boldsymbol{p}_2}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-|t_1|(q^2+\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2))} \\ &= \int \frac{d^3\boldsymbol{p}_1}{(2\pi\hbar)^3}\int \frac{d^3\boldsymbol{p}_2}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{q^2+\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2)} \end{aligned} \tag{9.71}$$

となる．ここで，積分は全てしかるべき範囲について行う．

よって，n 個のループからなるダイアグラムの寄与は，

$$C_n = \int \frac{V d^3\boldsymbol{q}}{(2\pi\hbar)^3}\left(\frac{2\pi e^2\hbar^2}{q^2}\right)^n A_n(\boldsymbol{q})(-m)^{n-1}2^n 2^{n-1} \tag{9.72}$$

となるのが分かる[14]．$A_n(\boldsymbol{q})$ を簡単にするため，δ 関数の積分形，

$$\delta(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iut}\,\frac{du}{2\pi}$$

を用いる．すると，式 (9.70) は，

$$\begin{aligned} A_n(\boldsymbol{q}) &= \frac{1}{n}\int dt_1\cdots dt_n\, e^{i(t_1+t_2+\cdots+t_n)u} F_{\boldsymbol{q}}(t_1)F_{\boldsymbol{q}}(t_2)\cdots F_{\boldsymbol{q}}(t_n)\frac{du}{2\pi} \\ &= \frac{1}{n}\int \frac{du}{2\pi}\left[\int dt\, e^{iut} F_{\boldsymbol{q}}(t)\right]^n \end{aligned} \tag{9.73}$$

---

[14] ［訳注］n 次のソーセージ・ダイアグラムに関しては，スピンに関する因子 2^n の他に図 9.4 の基本ダイアグラムを組み合わせる際に，点線の右側と左側の矢印線のどちら側の線を結びつけてループを作るかに関しての場合の数が 2^{n-1} 通りある（例えば図 9.6 (a) と図 9.13 の上段中央にあるダイアグラムを比べてみよ）．さらに電子・ホール対を生成する順番に関して $(n-1)!$ 通りの場合の数がある（例えば，図 9.13 の下段の 2 つ．この型の残りの 4 つのダイアグラムを描いてみよ）．後者は $A_n(\boldsymbol{q})$ で考慮されている（分かりにくいと思う読者は A_3, A_4 を式 (9.71) のように計算してみるとよい）．

となる．式 (9.73) を (9.72) に用いて，全てのソーセージ・ダイアグラムからの寄与の和を

$$
\begin{aligned}
\sum_{n=1}^{\infty} C_n &= -\frac{V}{2m}\sum_n \int \frac{d^3\boldsymbol{q}}{(2\pi\hbar)^3} A_n(\boldsymbol{q})\left(\frac{8\pi m e^2\hbar^2}{q^2}\right)^n (-1)^n \\
&= -\frac{V}{2m}\int \frac{d^3\boldsymbol{q}}{(2\pi\hbar)^3}\int \frac{du}{2\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\left[\frac{8\pi m e^2\hbar^2}{q^2}\int dt\, e^{iut}F_{\boldsymbol{q}}(t)\right]^n \\
&= \frac{V}{2m}\int \frac{d^3\boldsymbol{q}}{(2\pi\hbar)^3}\int \frac{du}{2\pi}\log\left[1+\frac{8\pi m e^2\hbar^2}{q^2}\int dt\, e^{iut}F_{\boldsymbol{q}}(t)\right] \quad (9.74)
\end{aligned}
$$

と書く[15]．$\int dt\cdots$ についての積分は小さい $\boldsymbol{q}$ について求められており，

$$
\begin{aligned}
Q_{\boldsymbol{q}}(u) &= \int dt\, e^{iut}F_{\boldsymbol{q}}(t) = \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3}\frac{2(\frac{1}{2}q^2+\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{p})}{(\frac{1}{2}q^2+\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{p})^2+u^2}f(\boldsymbol{p})[1-f(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{q})] \\
&\approx \frac{4\pi P_0}{(2\pi\hbar)^3}\left(1-\frac{u}{qP_0}\tan^{-1}\frac{qP_0}{u}\right) \quad (9.75)
\end{aligned}
$$

である．小さい q に対して，

$$
Q_{\boldsymbol{q}}(u) \approx \frac{P_0^3}{(2\pi\hbar)^3}\frac{4\pi}{3}\frac{q^2}{u^2} \quad (9.76)
$$

となる．こうして，$Q_{\boldsymbol{q}}(u)$ は小さい $\boldsymbol{q}$ に対して有限となる．

全てのソーセージ・ダイアグラムからの寄与についての最終的な結果は，

$$
\varepsilon = \frac{2}{\pi^2}(1-\log 2)\left[\log\frac{4\alpha r_s}{\pi}+\frac{\int(\log R)R^2\,dy}{\int R^2\,dy}-\frac{1}{2}\right] \quad (9.77)
$$

---

15 ［訳注］C_1 に対応するソーセージ・ダイアグラムはないのでこの項は除かなければならない．

$$
\sum_{n=2}^{\infty} C_n = \frac{V}{2m}\int \frac{d^3\boldsymbol{q}}{(2\pi\hbar)^3}\int \frac{du}{2\pi}\left[\log\left(1+\frac{8\pi m e^2\hbar^2}{q^2}Q_{\boldsymbol{q}}(u)\right)-\frac{8\pi m e^2\hbar^2}{q^2}Q_{\boldsymbol{q}}(u)\right]
$$

となり，式 (9.75) を用い，$x=(q/P_0)^2,\ y=u/(qP_0)$ とし，q の上限を P_0 とすると，

$$
\begin{aligned}
\sum_{n=2}^{\infty} C_n &= \frac{V}{2m}\frac{P_0^5}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^1 x\,dx\int_{-\infty}^{\infty}dy\left[\log\left(1+\frac{4\alpha r_s}{\pi}\frac{R(y)}{x}\right)-\frac{4\alpha r_s}{\pi}\frac{R(y)}{x}\right] \\
&\approx N\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{3}{\pi^3}\int_{-\infty}^{\infty}dy\,R^2(y)\left(\log\frac{4\alpha r_s}{\pi}+\log R(y)-\frac{1}{2}\right)
\end{aligned}
$$

となる（最後の式は，x について積分し，$\log(1+t)\approx t-\frac{1}{2}t^2+\cdots$ を用いると得られる）．

となる（1電子あたり，Ry 単位）．ここで，

$$R = 1 - y \tan^{-1}\frac{1}{y}, \qquad \alpha = (4/9\pi)^{1/3} \tag{9.78}$$

とおいた．r_s はボーア半径を単位とした電子の平均間隔である．$\log r_s$ 項が式 (9.77) に現れていることに注意してほしい．全エネルギーの最終結果は，

$$E = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + 0.0622 \log r_s - 0.0938 + O(r_s)\,[\mathrm{Ry}] \tag{9.79}$$

となる．最後の定数項 -0.0938 は上で求めたダイアグラムの和以外から計算された交換エネルギーである．

この節での計算では図 9.13 にあるようなソーセージ・ダイアグラムについての和しかとっていないことを思い出してほしい．これらのダイアグラム各々が最悪の発散を引き起こすのは確かだが，図 9.9 のような残りのダイアグラムを無視しているようでは，理論は完結しない．ゲルマンとブルックナーはこれらのダイアグラムからの寄与についても調べ，その結果が -0.0938 である[16]．予想されたように，これらの寄与は（小さい r_s について）ソーセージ・ダイアグラムよりも小さいが，無視すべきではない．

[16] ［訳注］彼らはこの値を -0.096 としたが，正確ではないのでこの邦訳版では訂正しておいた．詳しくは，高田康民著『多体問題』朝倉物理大系 9 巻，朝倉書店 (1999) の注釈 59 などを参照のこと．相関エネルギーの摂動論による計算方法は，芳田奎著『磁性』岩波書店 (1991) の第 12 章などが要領を得て分かりやすい．少し異なったアプローチとして，永長直人著『物性論における場の量子論』岩波書店 (1995) の第 4 章なども参考になる．

第10章　超伝導

10.1　実験結果と初期の理論

ほとんどの物質は，ある臨界温度よりも冷却すると電気抵抗のない超伝導状態に転移しうる．臨界温度は物質に依存するが $Nb_{12}Al_3Ge$ では 21 K と高い[1]．超伝導体において，電気抵抗の消失は，おそらく最も華々しい現象だが，超伝導に伴う他の現象を調べることで，超伝導の起源に対する手がかりが得られるかもしれない．そのような現象の 1 つが，臨界温度における比熱のとびである．

比熱のうち，格子による aT^3 の寄与以外が，電子比熱 C_e を与える． 常伝導体と超伝導体の 2 つの金属比熱曲線を図 10.1 に比較して示す．常伝導体に対しては，C_e は温度に比例して変化する．というのは，熱エネルギーは kT であり，フェルミ面近傍の kT のエネルギー範囲にある電子だけが励起されるからである．つまり内部エネルギーは T^2 で変化する．

比熱曲線を温度で積分すれば，超伝導体は常伝導体よりエネルギー的に安

---

1 ［訳注］1986 年，ベドノルツ (Bednorz) とミュラー (Müller) が最初のいわゆる銅酸化物高温超伝導体（La-Ba-Cu-O 系：T_c ~30 K）を発見して以来，世界的な超伝導フィーバーが起こった．現在広く知られている最高転移温度は，常圧下では $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ の 135 K，高圧下では同じく $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ の 164 K (31 GPa) である．なお 2008 年 2 月，20 K を超える超伝導が鉄を含む酸化物 ($LaO_{1-x}F_xFeAs$: T_c ~26 K) で報告され [Y. Kamihara *et al., J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008)]，そのわずか 3 か月後に銅酸化物以外としては初めて 50 K を超えた ($NdO_{1-x}F_xFeAs$: T_c ~51 K)．超伝導は現在も活発に研究が進められているが，1986 年以降を含む超伝導の教科書としては，例えば，伊達宗行監修『大学院物性物理 2』講談社 (1997) 第 2 章，立木昌，藤田敏三編『高温超伝導体の科学』裳華房 (1999)，家泰弘著『超伝導』朝倉書店 (2005) などを参照せよ．また，入門的な教科書として中嶋貞雄著『超伝導入門』（新物理学シリーズ 9）培風館 (1971) などをあげておく．

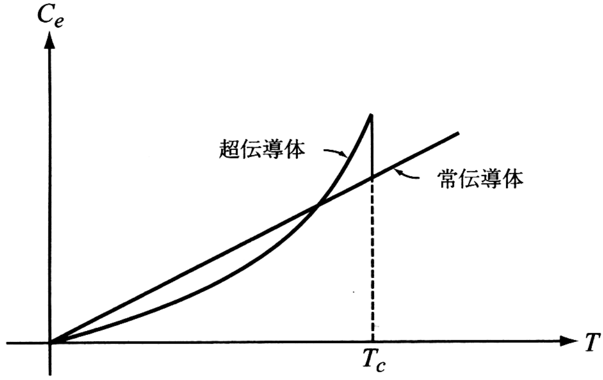


図 10.1　超伝導体と常伝導体の電子比熱の温度依存性.

定であることが分かる.

マイスナー (Meissner) 効果　磁場が変化すると電場が生ずるので，電気抵抗がゼロの物質には，変化する磁場は侵入できない．球形の超伝導体が磁場中に置かれている場合，磁力線はその球体から遠ざけられるだろう．リング状のものを，磁場中で超伝導状態になるまで冷却すると，外部からかけている磁場を切ったとしても，リングを貫く磁束はそのまま残る．実験的には，(リングを温めないかぎり) 磁束は永久に一定のままなので，明らかに電気抵抗は厳密にゼロである.

さらに驚くべき現象がマイスナー効果である．超伝導物質の (単連結[2]の) 断片を磁場中に置き，臨界温度以下に冷却すると，磁場は超伝導体から外に押し出される．厳密には，磁力線のいくらかが物体中に残されるかもしれない．というのは，いくつかの部分が，他の部分よりも早く超伝導状態に達するからである．さらに磁場が十分強ければ，磁場は全く押し出されない．このような場合は，物質は超伝導にはならず，電気抵抗や比熱は常伝導状態のままである．なお，鉄は磁区のため，冷却しても超伝導にはならない[3].

ギブス (Gibbs) 関数は，P を圧力，V を体積とすると，$G = F + PV$ で

[2] ［訳注］穴がないこと.
[3] ［訳注］最近，強磁性の消失する超高圧下では超伝導になることが報告された [K. Shimizu *et al.*, *Nature* **412**, 316 (2001)].

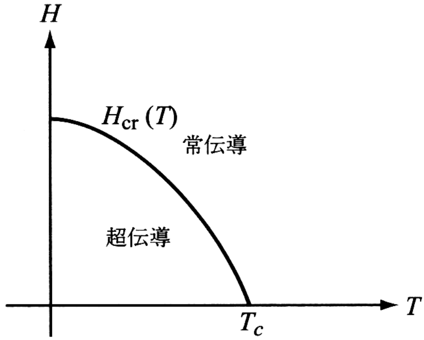


図 **10.2** 臨界磁場の温度依存性.

定義される. ここで圧力 P は, 磁場を押し出すのに必要な単位体積あたりのエネルギーとみなすことができる. 古典論的熱力学より, ギブス関数は, 等温等圧の可逆な相変化では変化しない性質を持っている. したがって臨界磁場 $H_{\rm cr}$ は,

$$F_{超伝導相} + \frac{\mu H_{\rm cr}^2}{8\pi}V = G_{超伝導相} = G_{常伝導相} = F_{常伝導相} \tag{10.1}$$

で特徴づけられる. 臨界温度では $H_{\rm cr} = 0$ であり, 温度が下がるにつれて $F_{常伝導相}$ が増加するので, $H_{\rm cr}$ は増える (図 10.2).

マイスナー効果に関する考察で, ロンドン (London) 兄弟は, 電子密度を n, 質量を m, 電荷を $-e$, 電場を $\boldsymbol{E}$ とすれば, 加速度および電流密度が,

$$m\ddot{\boldsymbol{x}} = -e\boldsymbol{E},$$
$$\boldsymbol{j} = -ne\dot{\boldsymbol{x}}$$

となることに着目した.

ベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}$ で表される磁場中では, (cgs 単位系で)

$$\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}$$

が電流密度の変化率

$$\frac{d\boldsymbol{j}}{dt} = -\Lambda\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}$$

を与えるので，

$$-\Lambda(\boldsymbol{A}-\boldsymbol{A}_{\mathrm{const}})=\boldsymbol{j}$$

となる．ここで $\Lambda = ne^2/mc$ は定数である．$\boldsymbol{A}_{\mathrm{const}}$ は，時間的には一定だが，位置には依存してもよい．$\boldsymbol{A}_{\mathrm{const}}$ は，いかなる磁場も超伝導領域に入り込めないというマイスナー効果による要請によって定まる．

ロンドン兄弟は，超伝導体では，$\boldsymbol{A}_{\mathrm{const}}$ がゼロに等しいことを提案した．また，超伝導体の表面において境界条件 $\boldsymbol{j}_{\mathrm{normal}}=0$ を満たさなければならないので $\boldsymbol{A}_{\mathrm{normal}}=0$ である[4]．適当なゲージ，いわゆる「横ゲージ」を選ぶことで，この条件を満たすようにする[5]．

以上より，

$$\boldsymbol{j}=-\Lambda\boldsymbol{A} \tag{10.2}$$

が結論できる[6]．

式 (10.2) は，超伝導体中には磁場は存在しない，という記述を修正しなければならないことを示している．

$$\nabla^2\boldsymbol{A}=-\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}=\frac{4\pi}{c}\Lambda\boldsymbol{A} \tag{10.3}$$

なので，超伝導体中に入ったとたん，磁場が突然ゼロになることはない．例えば 1 次元では，

$$A \propto \exp\left(\pm\sqrt{4\pi\Lambda/c}\,x\right)$$

となる．指数の符号は，固体内部へ侵入するにつれて，A が減少するように選ぶ．磁場は 700 Å($\sqrt{c/4\pi\Lambda}$) のオーダーで侵入する[7]．有限の侵入距離の存在は，超伝導物質の小さな粒状試料の反磁性磁化率を測定するか，薄膜試料を用いて測定すれば，実験的に確かめられる．

上で述べた理論は，Λ の起源と，それが概ねどれくらいの大きさなのかを示している．ただし，金属中の電子は，実際は自由電子とは異なるので，Λ は厳密には ne^2/mc ではないことに注意しよう．$\boldsymbol{A}$ を，ある適当な関数で位

---

4 ［訳注］normal は表面垂直成分を意味する．
5 ［訳注］$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$, $\boldsymbol{A}_{\mathrm{normal}}=\boldsymbol{0}$ を満たすようなゲージをロンドンゲージと呼ぶ．
6 ［訳注］式 (10.2) はロンドン方程式と呼ばれる．
7 ［訳注］$\lambda_L \equiv \sqrt{c/4\pi\Lambda}$ はロンドンの侵入距離と呼ばれる．

置平均したものを $\boldsymbol{A}'$ とし，$\boldsymbol{j} = -\Lambda \boldsymbol{A}'$ とすることにより，さらに理論を現実に対応させることができる．例えば 1 次元では，

$$\boldsymbol{A}'(x) = (\text{規格化定数}) \times \int \boldsymbol{A}(y) e^{-|x-y|/\xi}\, dy$$

のように平均をとる.「硬い」あるいは「第 2 種」超伝導体に対しては，ξ は侵入距離よりかなり小さい．「軟らかい」あるいは「第 1 種」超伝導体に対しては，ξ は大きい．不純物は超伝導体を硬くする．

ロンドンによる，超伝導理論へのさらなる貢献は，量子論的な電流，すなわち確率の流れの密度に $-e$ を掛けた

$$\boldsymbol{j} = -\frac{\hbar e}{2im}\left[\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi)^* \psi\right]$$

の考察からもたらされた．磁場中では運動量演算子は $\boldsymbol{p} + (e/c)\boldsymbol{A}$ となるので，電流は，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j} &= -\frac{e}{2m}\left\{\psi^* \left(\frac{\hbar}{i}\nabla + \frac{e\boldsymbol{A}}{c}\right)\psi + \left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla + \frac{e\boldsymbol{A}}{c}\right)\psi\right]^* \psi\right\} \\ &= -\frac{\hbar e}{2im}\left[\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi)^* \psi\right] - \frac{e^2 \boldsymbol{A}}{mc}\psi^* \psi \qquad (10.4)\end{aligned}$$

となる．$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{0}$ の場合，

$$\boldsymbol{j} = -\frac{\hbar e}{2im}\left[\psi_0^* \nabla \psi_0 - (\nabla \psi_0)^* \psi_0\right] = \boldsymbol{0}$$

を得る．$\boldsymbol{A} \neq \boldsymbol{0}$ になると ψ_0 は ψ に変わるが，$\psi \approx \psi_0$ なら，式 (10.4) は，

$$\boldsymbol{j} = -\frac{e^2 \boldsymbol{A}}{mc}\psi^* \psi = -\frac{ne^2}{mc}\boldsymbol{A} = -\Lambda \boldsymbol{A} \qquad (10.2)$$

を与える．波動関数が「硬い」（つまり $\boldsymbol{A}$ の存在によって変化しない）とき，式 (10.4) は式 (10.2) を意味している．何がこの硬さの原因なのだろうか？

摂動論より，E_0 を基底状態のエネルギー，E_n を励起状態のエネルギーとすると，

$$\psi = \psi_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | H' | 0 \rangle}{E_0 - E_n} | n \rangle$$

である．基底状態のエネルギーと第 1 励起状態のエネルギーの間にギャップが存在する場合は，$E_n - E_0$ が大きく $\psi \approx \psi_0$ となる．

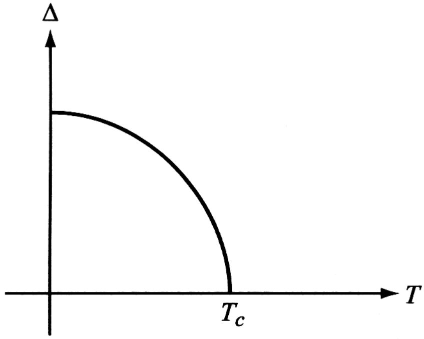


図 10.3　エネルギーギャップ Δ の温度依存性.

また，エネルギーギャップを仮定すれば，比熱の異常も説明できる．大きさ Δ のギャップがあると，内部エネルギーは T^2 ではなく，$e^{-\Delta/kT}$ で変化する．マイクロ波を用いた実験により，ギャップの存在がより直接的に確かめられている[8]．ギャップを超えて物質を励起させるのに必要なエネルギーを測定することで，Δ の温度依存性も調べることができ，それによれば温度が上がるにつれて Δ は減少する（図 10.3）.

超伝導の問題が，ギャップの説明に帰着するのにほぼ50年を要した．以下では，バーディーン (Bardeen)，クーパー (Cooper)，シュリーファー (Schreiffer) の理論（BCS 理論）に従ってギャップを説明しよう．この理論は本質的に正しいが，よりはっきり正しい理論にする必要があると私は考えている．現状では，一見したところ，やり残しの解決されるべき問題がいくつか存在している．

10.2　ハミルトニアンの構成

エネルギーギャップは1電子あたり $\Delta \simeq kT_\alpha \simeq 10^{-3}$ eV であり，定量的にかくも小さな効果が定性的に大きな効果を生み出すのである．したがって，クーロン相関エネルギーはこれに比べ大きすぎるので無視できる．

[8] ［訳注］最近では，光電効果を利用した高分解能の光電子分光実験により，ギャップの大きさ，その波数依存性などの詳細が，高精度で調べられるようになっている．

この，クーロン力を無視してよい理由が不可解に思えるのなら，我々は固体に関する全てを明らかにし，予測しようとしているのではないことを思い出してほしい．ただ超伝導を理解しようとしているだけなのである．ある現象が非常に大きなエネルギーと関係しているのなら，その現象は超伝導の原因ではないと分かる．同様に，超伝導に関係するエネルギーが小さいことが分かっているので，(e^+e^- 消滅のような）特定の現象が，超伝導によってそれほど影響を受けないであろうことも予測できる．

超伝導体を構成している元素を同位体でおきかえると，臨界温度が変化する[9]．スピン–スピンおよびスピン–軌道相互作用は，同位体でおきかえても変化しないので無視できる．

音速は当然超伝導体の原子の質量に依存するので，超伝導が電子とフォノンの間の相互作用と関係していると考えるのは自然なことである．そこで，

$$H = \sum_{\boldsymbol{K}} \varepsilon_{\boldsymbol{K}} a_{\boldsymbol{K}}^{\dagger} a_{\boldsymbol{K}} + \sum_{\boldsymbol{K}} \hbar\omega_{\boldsymbol{K}} C_{\boldsymbol{K}}^{\dagger} C_{\boldsymbol{K}} + \sum_{\boldsymbol{K}\boldsymbol{K}'} M_{\boldsymbol{K}\boldsymbol{K}'} C_{\boldsymbol{K}'-\boldsymbol{K}} a_{\boldsymbol{K}'}^{\dagger} a_{\boldsymbol{K}} + \sum_{\boldsymbol{K}\boldsymbol{K}'} M_{\boldsymbol{K}\boldsymbol{K}'}^{*} C_{\boldsymbol{K}'-\boldsymbol{K}}^{\dagger} a_{\boldsymbol{K}}^{\dagger} a_{\boldsymbol{K}'} \tag{10.5}$$

の形のハミルトニアンを考えてみよう．$a_{\boldsymbol{K}}^{\dagger}$ は電子，$C_{\boldsymbol{K}}^{\dagger}$ はフォノンを生成する．$\varepsilon_{\boldsymbol{K}}$ は，相互作用がないときの運動量 $\boldsymbol{K}$ の電子のエネルギー，$\hbar\omega_{\boldsymbol{K}}$ は相互作用がないときのフォノンのエネルギーである．電子のエネルギーの原点はフェルミ面にとり，ホールは負の ε を持つ電子として扱う．式 (10.5) における最後の 2 項は，電子–フォノン相互作用を表している．この相互作用は通常，抵抗の原因とみなされるが，通常の温度での高抵抗は M が大きいことを示しており，それはまた，特に超伝導になりやすい傾向があることを示している．

エネルギーの大きな変化の原因となる過程は多くあるが，それらは容易に理解でき，超伝導とは全く関係しない．例えば図 10.4 で表される過程は，電子のエネルギーをギャップよりも大きく変えるが，ギャップは形成しない．

図 10.5 のダイアグラムは単にフォノンの性質を修正するだけである．

最終的に，超伝導には，2 個以上の電子と，1 個のフォノンが関与していな

---

[9] ［訳注］同位体質量 M を変えると $T_c \propto M^{-\alpha}$ と変化する．これを同位体効果と呼ぶ．代表的な例 (Sn, Pb, Hg) では $\alpha \sim 1/2$ である．

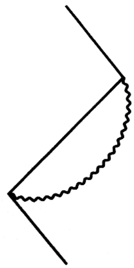


図 10.4　大きなエネルギー変化の原因となる過程.

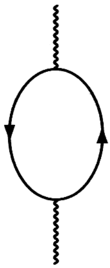


図 10.5　フォノンの性質を補正する過程.

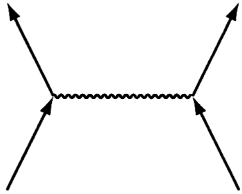


図 10.6　2 電子過程.

ければならないと分かる．よって，図 10.6 のようなダイアグラムを考える必要がある．物理的にこのダイアグラムは，片方の電子が格子を歪ませて，その歪みが他方の電子に影響を与える結果と解釈できる．図 10.7 は，2 個の電子 $\boldsymbol{K}_1$ と $\boldsymbol{K}_2$ がフォノンを介して相互作用し，$\boldsymbol{K}_1'$ と $\boldsymbol{K}_2'$ になることを表している．運動量に対する関係は，

$$\boldsymbol{K}_1' - \boldsymbol{K}_1 = \boldsymbol{Q},$$

$$\boldsymbol{K}_2 - \boldsymbol{K}_2' = \boldsymbol{Q}$$

である．始 (initial) 状態におけるエネルギーは $E_{\text{initial}} = \varepsilon_{\boldsymbol{K}_1} + \varepsilon_{\boldsymbol{K}_2}$ で，中間状態における仮想 (virtual) エネルギーは，

$$E_{\text{virtual}} = \varepsilon_{\boldsymbol{K}_1'} + \varepsilon_{\boldsymbol{K}_2} + \hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}$$

である．図 10.7 の過程による摂動エネルギーは，

$$\begin{aligned} V_1 &= M_{\boldsymbol{K}_2\boldsymbol{K}_2'} \frac{1}{E_{\text{initial}} - E_{\text{virtual}}} M^*_{\boldsymbol{K}_1'\boldsymbol{K}_1} \\ &= M_{\boldsymbol{K}_2\boldsymbol{K}_2'} \frac{1}{(\varepsilon_{\boldsymbol{K}_1} + \varepsilon_{\boldsymbol{K}_2}) - (\varepsilon_{\boldsymbol{K}_1'} + \varepsilon_{\boldsymbol{K}_2} + \hbar\omega_{\boldsymbol{Q}})} M^*_{\boldsymbol{K}_1'\boldsymbol{K}_1} \end{aligned} \tag{10.6}$$

となる． 図 10.8 は同じ種類のもう 1 つの過程を示している．この過程による摂動エネルギーは，

$$V_2 = M_{\boldsymbol{K}_1\boldsymbol{K}_1'} \frac{1}{(\varepsilon_{\boldsymbol{K}_1} + \varepsilon_{\boldsymbol{K}_2}) - (\varepsilon_{\boldsymbol{K}_1} + \varepsilon_{\boldsymbol{K}_2'} + \hbar\omega_{\boldsymbol{Q}})} M^*_{\boldsymbol{K}_2'\boldsymbol{K}_2} \tag{10.7}$$

である．摂動エネルギーの計算において，始状態と終状態は同じエネルギーを持ち，

$$\varepsilon_{\boldsymbol{K}_1} + \varepsilon_{\boldsymbol{K}_2} = \varepsilon_{\boldsymbol{K}_1'} + \varepsilon_{\boldsymbol{K}_2'}$$

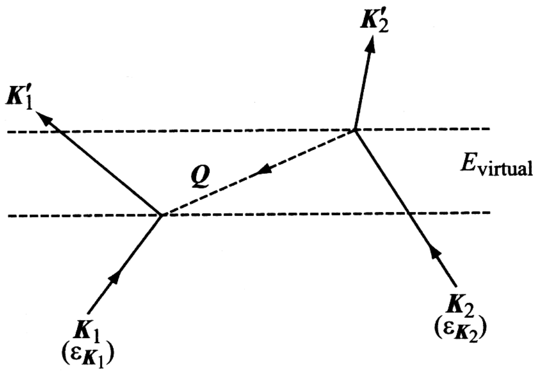


図 10.7 片方の電子が格子を歪ませ，他方の電子がその歪みの影響を受ける．

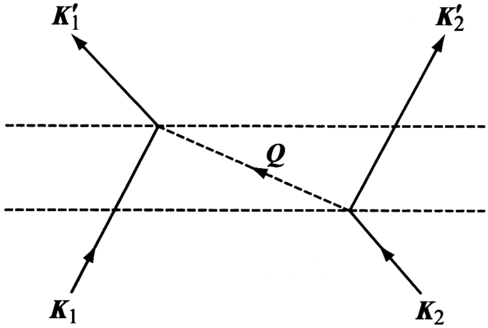


図 10.8　図 10.7 と同じタイプの，もう 1 つの 2 電子過程.

あるいは，

$$\varepsilon_{\boldsymbol{K}_2} - \varepsilon_{\boldsymbol{K}_2'} = -(\varepsilon_{\boldsymbol{K}_1} - \varepsilon_{\boldsymbol{K}_1'})$$

である.

摂動エネルギーは $V_{\boldsymbol{K}_1'\boldsymbol{K}_2';\boldsymbol{K}_1\boldsymbol{K}_2}$ の和である．主にフェルミ面近傍の電子を考えればよいので，全ての ε がほぼ等しいと近似してよく，

$$V_{\boldsymbol{K}_1'\boldsymbol{K}_2';\boldsymbol{K}_1\boldsymbol{K}_2} \approx -\frac{1}{\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}}\left(M_{\boldsymbol{K}_2\boldsymbol{K}_2'}M^*_{\boldsymbol{K}_1'\boldsymbol{K}_1} + M_{\boldsymbol{K}_1\boldsymbol{K}_1'}M^*_{\boldsymbol{K}_2'\boldsymbol{K}_2}\right) \tag{10.8}$$

となる．M が大体等しければ摂動エネルギーは負であり，したがってフェルミ面近傍の電子は互いに引力を及ぼす.

金属のフェルミ面は曲がっている．このフェルミ面の曲率を無視すれば，ハミルトニアンは厳密に扱うことができる．しかし，フェルミ面の曲率を無視すると，超伝導を見いだすことはできない．したがってフェルミ面の曲率は超伝導に本質的である.

電子間のクーロン (Coulomb) 相互作用は，相互作用エネルギー

$$V_{\text{coulomb}} = \frac{4\pi e^2}{|\boldsymbol{K}_1 - \boldsymbol{K}_1'|^2 + (\text{定数})^2} \tag{10.9}$$

を与える．これは常に正なので相互作用は斥力である.「(定数)^2」は遮蔽の結果である．電子間相互作用が，全体として引力的になるためには，

$$V + V_{\text{coulomb}} < 0$$

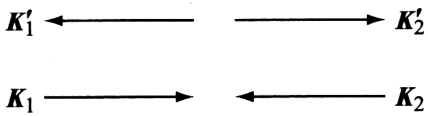


図 **10.9**　$|\boldsymbol{K}_1 - \boldsymbol{K}_1'|$ が大きな場合.

となることが必要である．式 (10.8), (10.9) を見ると，全体として引力的になるためには，$\varepsilon_{\boldsymbol{K}_1} \approx \varepsilon_{\boldsymbol{K}_1'}$ で，$|\boldsymbol{K}_1 - \boldsymbol{K}_1'|$ の値がより大きいことが最も望ましい．例えば図 10.9 に示されているような場合である．

これらの結果は，電子だけに対するハミルトニアンを新しく書き下すことで集約できる．フォノンは，電子の $\varepsilon_{\boldsymbol{K}}$ を変化させ，そしてまた，電子間相互作用にも修正を加え，しかるべき状況ではこれを引力にする．そこで，

$$H = \sum_{\boldsymbol{K}} \varepsilon_{\boldsymbol{K}} a_{\boldsymbol{K}}^\dagger a_{\boldsymbol{K}} + \sum_{\boldsymbol{K}_1'\boldsymbol{K}_2';\boldsymbol{K}_1\boldsymbol{K}_2} V_{\boldsymbol{K}_1'\boldsymbol{K}_2';\boldsymbol{K}_1\boldsymbol{K}_2} a_{\boldsymbol{K}_1'}^\dagger a_{\boldsymbol{K}_2'}^\dagger a_{\boldsymbol{K}_2} a_{\boldsymbol{K}_1} \tag{10.10}$$

の形のハミルトニアンを考えることにしよう．ここでの問題は，式 (10.10) から，どのようにして，とりわけ低エネルギーの基底状態が導かれるのかを見いだすことである．

10.3　1つの有用な定理

ハミルトニアン

$$H = H_0 + U$$

を考えよう．H_0 の固有値，固有関数をそれぞれ E_i, φ_i とし，

$$U_{ij} = (\varphi_i, U\varphi_j)$$

と書く．もし全ての E_i がほとんど等しく，U_{ij} も全てほとんど等しければ，大幅なエネルギー低下がもたらされる．このことは以下のようにして示すことができる．波動関数

$$\psi = \sum_i a_i \varphi_i$$

を考え，この状態に対するエネルギー期待値を計算すると，

$$\xi = \sum_i E_i |a_i|^2 + \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j$$

である．仮定により，

$$E_i \approx E_0, \qquad U_{ij} \approx -V$$

とおこう．規格化条件により a_i は，

$$\sum_i |a_i|^2 = 1$$

を満たすので，

$$\xi = E_0 - V \sum_{ij} a_i^* a_j \tag{10.11}$$

となる．上に示したような性質を持つ状態が m 個あるとき，式 (10.11) の ξ を最小にするような a_i の最適値は何だろうか？ それは，

$$a_i = 1/\sqrt{m}$$

であり，このとき，

$$\xi = E_0 - mV$$

となる[10]．したがって V が正，あるいは，U_{ij} が負のとき，m 倍安定な状態となる．

10.4　超伝導体の基底状態

10.3 節の定理を指針として，U_{ij} が負でほとんど等しく，E_i も全てほとんど等しくなるような φ_i の組を求めよう．

---

[10] ［原注］これを証明するためには，シュヴァルツの不等式

$$\sum_{ij} a_i^* a_j = \left| \sum_i 1 \cdot a_i \right|^2 \leq \sum_i 1^2 \sum_j |a_j|^2 = m$$

において，$(a_1, a_2, \ldots) \propto (1, 1, \ldots)$，すなわち全ての a_i（実数にとることができる）が等しいとき，等式が成り立つことを用いればよい．

$\boldsymbol{k}$ 空間における波動関数は占有状態と非占有状態の配置で定義される．U_{ij} に対し，

$$\langle \boldsymbol{k}_\alpha, \boldsymbol{k}_\beta, \ldots, \boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2' | V | \boldsymbol{k}_\alpha, \boldsymbol{k}_\beta, \ldots, \boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2 \rangle$$

を考えよう．ここで，

$$V = \sum_{\boldsymbol{k}_1' \boldsymbol{k}_2'; \boldsymbol{k}_1 \boldsymbol{k}_2} V_{\boldsymbol{k}_1' \boldsymbol{k}_2'; \boldsymbol{k}_1 \boldsymbol{k}_2} a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1'} a^\dagger_{\boldsymbol{k}_2'} a_{\boldsymbol{k}_2} a_{\boldsymbol{k}_1}$$

である．この和は例えば $k_1' > k_2'$, $k_1 > k_2$ に制限して考えることができる．$a_{\boldsymbol{k}_1} a_{\boldsymbol{k}_2} = -a_{\boldsymbol{k}_2} a_{\boldsymbol{k}_1}$, $a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1'} a^\dagger_{\boldsymbol{k}_2'} = -a^\dagger_{\boldsymbol{k}_2'} a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1'}$ に注意しよう．考えている 2 つの状態は $\boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2'$ が $\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2$ になっているという点でだけ異なっている．この行列要素は，

$$\langle \boldsymbol{k}_\alpha, \boldsymbol{k}_\beta, \ldots, \boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2' | V | \boldsymbol{k}_\alpha, \boldsymbol{k}_\beta, \ldots, \boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2 \rangle = \pm V_{\boldsymbol{k}_1' \boldsymbol{k}_2'; \boldsymbol{k}_1 \boldsymbol{k}_2} \tag{10.12}$$

である．$\pm$ の符号は $\boldsymbol{k}$ の順番から生じ，符号の規則はフェルミ統計から簡単に得られる．始状態を記述する配置において $\boldsymbol{k}_1$ と $\boldsymbol{k}_2$ の間にある状態数を N，終状態を記述する配置において $\boldsymbol{k}_1'$ と $\boldsymbol{k}_2'$ の間にある状態数を N' とすると，符号は $(-1)^{N+N'}$ である．例えば，

$$\langle \boldsymbol{k}_\alpha, \boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_\beta, \boldsymbol{k}_2' | V | \boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_\alpha, \boldsymbol{k}_\beta, \boldsymbol{k}_2 \rangle = (-1)^{1+2} V_{\boldsymbol{k}_1' \boldsymbol{k}_2'; \boldsymbol{k}_1 \boldsymbol{k}_2}$$

となる．

バーディーン，クーパー，シュリーファーは，ある特別な配置の組を選ぶと，式 (10.12) における $V_{\boldsymbol{k}_1' \boldsymbol{k}_2'; \boldsymbol{k}_1 \boldsymbol{k}_2}$ が全て負の実数になり，その前の符号も常に正になるようにできることを示した．そのアイデアは，$\boldsymbol{k}$ 空間において常にペアになっている状態を採用することである (図 10.10)[11]．このことは，状態 $\boldsymbol{k}_1$ と $\boldsymbol{k}_2$ からなるペアが，両方とも占有されているか，両方とも占有されていないかのどちらかで，どちらか片方の状態だけが占有されているような配置は許されないことを意味している．配置に関してこのことを要求すれば，式 (10.12) の符号は常に正となることを示すことができる．全ての $\boldsymbol{k}$ 状態が，図 10.11 に示すように，ペアごとに並んでいるとしよう．$(-1)^{N+N'}$ の規則と $N = N' = 0$ より，符号は常に正であることが分かる．

---

11 ［訳注］いわゆるクーパー対である．

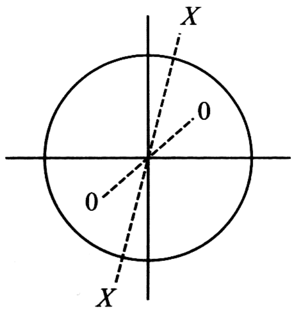


図 10.10　$\boldsymbol{k}$ 空間におけるペア.

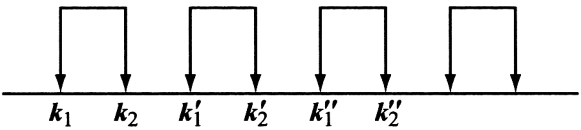


図 10.11　ペアごとに並べた $\boldsymbol{k}$ 状態.

$V_{\boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{k}_2';\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2}$ が消えてはいけないので，全てのペアに対して，

$$\boldsymbol{k}_1' + \boldsymbol{k}_2' = \boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{p} = (\text{一定})$$

を要求する．この一定の $\boldsymbol{p}$ は任意のベクトルにとることができるが，基底状態に対しては，

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{0}$$

と選ぶ．したがってこれから考えるペアは，

$$\boldsymbol{k}_2 = -\boldsymbol{k}_1$$

を満たす．スピンについてはどうだろうか？ ポテンシャルを計算する際，図 10.12 (a) のようなダイアグラムを考慮し，図 10.12 (b) や符号を無視した．空間に関して対称な状態，すなわちスピンに関して反対称な状態に対しては，符号はプラスである．ポテンシャルをできるだけ絶対値の大きな負の値にするために，全スピンが反対称の状態，すなわち，全スピンがゼロに等しい状態をとる．つまり，

$$\boldsymbol{\sigma}_2 = -\boldsymbol{\sigma}_1$$

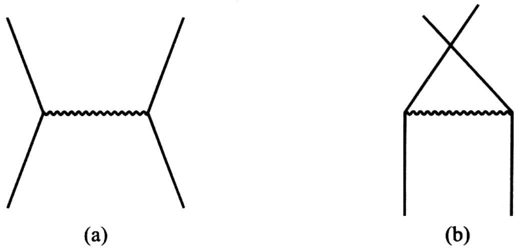


図 **10.12** ポテンシャルの計算で考慮する状態 (a) と考慮しない状態 (b).

と選んでおく.

表記を簡単にするために，ペア $(\boldsymbol{k}\uparrow; -\boldsymbol{k}\downarrow)$ を，この節では "$\boldsymbol{k}$" で表す．$\boldsymbol{k}$ 空間での全てのペアを考え，それらを，

$$\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_3, \ldots$$

のように，ある順番で並びかえる．ペア $\boldsymbol{k}_i$ は，占有されているかいないかのどちらかである．

$|\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle$ を，$\boldsymbol{k}\uparrow$ と $-\boldsymbol{k}\downarrow$ が両方とも占有されていない場合の波動関数，$|\varphi_{\boldsymbol{k}}(1)\rangle$ を，$\boldsymbol{k}\uparrow$ と $-\boldsymbol{k}\downarrow$ が両方とも占有されている場合の波動関数と定義しよう．このとき基底状態の候補となりうる波動関数は，

$$|\psi\rangle = \prod_i |\psi_{\boldsymbol{k}_i}\rangle \tag{10.13}$$

である．ここで，

$$|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = U_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(1)\rangle + V_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle,$$

$$|U_{\boldsymbol{k}}|^2 + |V_{\boldsymbol{k}}|^2 = 1$$

である．実際の基底状態は，式 (10.13) で与えられる形を持つ状態の，ある線形結合になっているが，簡単のため，適当に $U_{\boldsymbol{k}}$ と $V_{\boldsymbol{k}}$ を選んで，式 (10.13) がすでに基底状態になっていると仮定する．$|\varphi_{\boldsymbol{k}}(1)\rangle$, $|\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle$ の位相を適当に選ぶことにより，$U_{\boldsymbol{k}}$ と $V_{\boldsymbol{k}}$ を実数にとることができる．ここでの手順としては，まず，$U_{\boldsymbol{k}}$ と $V_{\boldsymbol{k}} = \sqrt{1-U_{\boldsymbol{k}}^2}$ の変分をとることにより基底状態のエネルギーを求める．その後，励起状態のエネルギーを求めると，基底状態より

巨視的に有限の量だけ上にあることが分かる.

基底状態の候補に対するエネルギーは,

$$\begin{aligned} E &= \langle\psi|H|\psi\rangle \\ &= \sum_{\boldsymbol{k}} \langle\psi|\varepsilon_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}}^\dagger a_{\boldsymbol{k}} + \varepsilon_{-\boldsymbol{k}} a_{-\boldsymbol{k}}^\dagger a_{-\boldsymbol{k}}|\psi\rangle + \sum_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} \langle\psi|a_{\boldsymbol{k}'}^\dagger a_{-\boldsymbol{k}'}^\dagger a_{-\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}}|\psi\rangle \end{aligned} \tag{10.14}$$

で与えられる. ここで $V_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} = V_{\boldsymbol{k}',-\boldsymbol{k}';\boldsymbol{k},-\boldsymbol{k}}$ であり, 全ての和は $\boldsymbol{k}$ の半分にわたってとる. すると式 (10.13) より,

$$\begin{aligned} E = &\sum_{\boldsymbol{k}} \varepsilon_{\boldsymbol{k}} \langle\psi_{\boldsymbol{k}}|a_{\boldsymbol{k}}^\dagger a_{\boldsymbol{k}} + a_{-\boldsymbol{k}}^\dagger a_{-\boldsymbol{k}}|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle \\ &+ \sum_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} \langle\psi_{\boldsymbol{k}'}|\langle\psi_{\boldsymbol{k}}|a_{\boldsymbol{k}'}^\dagger a_{-\boldsymbol{k}'}^\dagger a_{-\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}}|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle|\psi_{\boldsymbol{k}'}\rangle \end{aligned}$$

であり,

$$\begin{aligned} s_{\boldsymbol{k}} &= \langle\psi_{\boldsymbol{k}}|a_{\boldsymbol{k}}^\dagger a_{\boldsymbol{k}} + a_{-\boldsymbol{k}}^\dagger a_{-\boldsymbol{k}}|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle, \\ t_{\boldsymbol{k}} &= \langle\psi_{\boldsymbol{k}}|a_{\boldsymbol{k}}^\dagger a_{-\boldsymbol{k}}^\dagger|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle \end{aligned} \tag{10.15}$$

とおくと,

$$E = \sum_{\boldsymbol{k}} \varepsilon_{\boldsymbol{k}} s_{\boldsymbol{k}} + \sum_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} t_{\boldsymbol{k}'} t_{\boldsymbol{k}}^* \tag{10.16}$$

となる.

$$|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = U_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(1)\rangle + V_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle$$

の場合は,

$$\begin{aligned} &s_{\boldsymbol{k}} = 2U_{\boldsymbol{k}}^2, \qquad t_{\boldsymbol{k}} = U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}} = t_{\boldsymbol{k}}^*, \\ &E = \sum_{\boldsymbol{k}} 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}}^2 + \sum_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}} \end{aligned} \tag{10.17}$$

である.

無摂動状態における $U_{\boldsymbol{k}}$ は,

$$U_{\boldsymbol{k}} = \begin{cases} 1 & (k < k_F) \\ 0 & (k > k_F) \end{cases}$$

である．

基底状態に対する最適な波動関数は，式 (10.17) を，$U_{\boldsymbol{k}}$ と，$U_{\boldsymbol{k}}$ の関数である $V_{\boldsymbol{k}}$ に関して最小化することにより得られる．最小化の際には，全電子数を厳密に固定する必要はない．$U_{\boldsymbol{k}}, V_{\boldsymbol{k}}$ を変えれば電子数も変化する．適当にエネルギー $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ の原点をとれば，全エネルギーを最小化した後で，最終的に正確な電子数密度にすることができる．エネルギーの原点は，$\varepsilon_F = 0$ となるように，フェルミ面にとる．

10.5　超伝導体の基底状態（続き）

手順に従い，次にしなければならないことは，式 (10.17) を $U_{\boldsymbol{k}}$ に関して最小化することである．1 組の式から，

$$4\varepsilon_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}} + 2\sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'} \left(V_{\boldsymbol{k}} - \frac{U_{\boldsymbol{k}}^2}{V_{\boldsymbol{k}}} \right) = 0 \tag{10.18}$$

となる[12]．$V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$ は負の実数なので，

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = -\sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'} > 0 \tag{10.19}$$

が定義できて，式 (10.18) を，

$$2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}} = \Delta_{\boldsymbol{k}} \frac{1 - 2U_{\boldsymbol{k}}^2}{\sqrt{1 - U_{\boldsymbol{k}}^2}} \tag{10.20}$$

と書く．

$$U_{\boldsymbol{k}}^2 = \frac{1}{2}(1 + x) \tag{10.21}$$

により変数 x を導入すると，

$$\begin{aligned} 1 - U_{\boldsymbol{k}}^2 &= \frac{1}{2}(1 - x), \\ 1 - 2U_{\boldsymbol{k}}^2 &= -x \end{aligned} \tag{10.22}$$

12 ［訳注］348 ページにあるように，$V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} = V_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}$ を用いている．

である．式 (10.20) を平方し，式 (10.21), (10.22) を用いて x^2 について解くと，

$$x^2 = \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2}{E_{\boldsymbol{k}}^2} \tag{10.23}$$

となる．ここで，

$$E_{\boldsymbol{k}} \equiv \sqrt{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2 + \Delta_{\boldsymbol{k}}^2} \tag{10.24}$$

と定義した．$\varepsilon_{\boldsymbol{k}} < 0$（フェルミ準位より下）に対しては，$x > 0, U_{\boldsymbol{k}} > V_{\boldsymbol{k}}$ でなければならないので，式 (10.23) の符号を正しくとって，

$$-\left(1 - 2U_{\boldsymbol{k}}^2\right) = x = -\frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}}} \tag{10.25}$$

が得られる．これを再び式 (10.21) に代入して，

$$\begin{aligned} U_{\boldsymbol{k}}^2 &= \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}}}\right) \\ V_{\boldsymbol{k}}^2 &= \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}}}\right) \end{aligned} \tag{10.26}$$

を得る．

$U_{\boldsymbol{k}}^2$ はペア $\boldsymbol{k}$ が占有されている確率である．式 (10.26) における $U_{\boldsymbol{k}}^2$ の形は，分布 $U_{\boldsymbol{k}}^2$ が丸みを帯びたフェルミ分布であることを，定性的に示している．$\Delta_{\boldsymbol{k}}$ が小さいとすれば，

$$U_{\boldsymbol{k}}^2 \to \begin{cases} 1 & \text{（フェルミ面よりかなり内側のとき } (\varepsilon_{\boldsymbol{k}} < 0)\text{），} \\ 0 & \text{（フェルミ面よりかなり外側のとき } (\varepsilon_{\boldsymbol{k}} > 0)\text{）} \end{cases} \tag{10.27}$$

であることが分かる．これらの極限は図 10.13 のような分布を示している．

計算を完成するためには，$\Delta_{\boldsymbol{k}}$ を求めなければならない．そのためには式 (10.19) において，$U_{\boldsymbol{k}}V_{\boldsymbol{k}}$ を求めればよい．式 (10.26) が，

$$U_{\boldsymbol{k}}V_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2}{E_{\boldsymbol{k}}^2}} = \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}}}{2E_{\boldsymbol{k}}} \tag{10.28}$$

を与えているので，式 (10.19) は，

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = -\sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}'}}{2\sqrt{\varepsilon_{\boldsymbol{k}'}^2 + \Delta_{\boldsymbol{k}'}^2}} \tag{10.29}$$

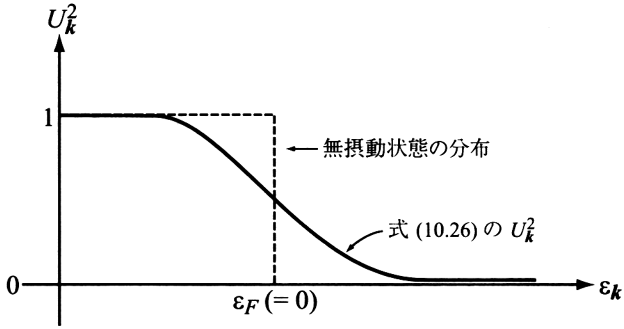


図 10.13 丸みを帯びたフェルミ分布.

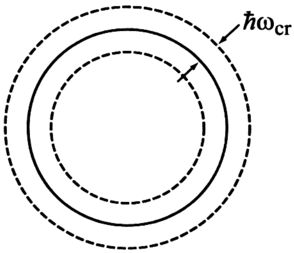


図 10.14 バーディーン，クーパー，シュリーファーが仮定した，$V_{\boldsymbol{kk}'}$ がゼロではない範囲.

と書ける[13]．これが $\Delta_{\boldsymbol{k}}$ を求めるための式である.

何らかの着想を得るため，バーディーン，クーパー，シュリーファーは，フェルミ面上下 $\hbar\omega_{\mathrm{cr}}$ の範囲では，$V_{\boldsymbol{kk}'}$ は $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{k}'$ に関して定数であり，それ以外ではゼロであると仮定した．図 10.14 を見よ．この仮定の下では，式 (10.29) において $\Delta_{\boldsymbol{k}}$ は $\boldsymbol{k}$ によらず定数となり，式 (10.29) は，

$$1 = -V\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2 + \Delta^2}}$$

となる．$\sum_{\boldsymbol{k}}$ を ε に関する積分におきかえると，

$$1 = \left|\frac{V}{2}\right| \int_{-\hbar\omega_{\mathrm{cr}}}^{\hbar\omega_{\mathrm{cr}}} \frac{M(\varepsilon)\,d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \approx |V|M(0)\int_0^{\hbar\omega_{\mathrm{cr}}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}}$$

13 ［訳注］ギャップ方程式と呼ばれる.

を得る．$M(\varepsilon)$ はエネルギー ε に関する状態密度であり，フェルミ面近傍では定数の $M(0)$ に近い．これを Δ に関して解けば，

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_{\mathrm{cr}}}{\sinh\big(1/|V|M(0)\big)} \tag{10.30}$$

を得る．

10.6　励起状態

これで励起エネルギーを求める準備ができた．励起状態を記述するためには，ある運動量のペアの片方だけが占有されている可能性も考える必要がある．

$$|\varphi_{\boldsymbol{k}}(2)\rangle = a^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle, \qquad |\varphi_{\boldsymbol{k}}(3)\rangle = a^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle \tag{10.31}$$

と定義すると，$|\psi_n\rangle$ は次の 4 つの正規直交基底

$$\left.\begin{array}{ll}
|\psi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle = U_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(1)\rangle + V_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle & (\text{基底状態}) \\
|\psi_{\boldsymbol{k}}(1)\rangle = V_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(1)\rangle - U_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle & (\text{ペアでの励起状態}) \\
|\psi_{\boldsymbol{k}}(2)\rangle = |\varphi_{\boldsymbol{k}}(2)\rangle & (\boldsymbol{k}\uparrow \text{だけが励起した状態}) \\
|\psi_{\boldsymbol{k}}(3)\rangle = |\varphi_{\boldsymbol{k}}(3)\rangle & (-\boldsymbol{k}\downarrow \text{だけが励起した状態})
\end{array}\right\} \tag{10.32}$$

のある線形結合となる．$\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{k}_1$ に対し，$|\psi_{\boldsymbol{k}_1}\rangle=|\varphi_{\boldsymbol{k}_1}(2)\rangle$, $|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle=U_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(1)\rangle+V_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle$ とすると，そのエネルギー E' は式 (10.16) で与えられる．基底状態のエネルギーを E_0 とし，$s_{\boldsymbol{k}_1}=1, t_{\boldsymbol{k}_1}=0$ より，

$$\begin{aligned}
E' - E_0 &= \varepsilon_{\boldsymbol{k}_1} - 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}_1}U^2_{\boldsymbol{k}_1} - \sum_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}_1}\left(U_{\boldsymbol{k}}V_{\boldsymbol{k}}U_{\boldsymbol{k}_1}V_{\boldsymbol{k}_1}\right) \\
&\quad - \sum_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}}\left(U_{\boldsymbol{k}_1}V_{\boldsymbol{k}_1}U_{\boldsymbol{k}}V_{\boldsymbol{k}}\right) \\
&= \varepsilon_{\boldsymbol{k}_1}\left(1-2U^2_{\boldsymbol{k}_1}\right) - 2\left(\sum_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}}U_{\boldsymbol{k}}V_{\boldsymbol{k}}\right)U_{\boldsymbol{k}_1}V_{\boldsymbol{k}_1}
\end{aligned}$$

である．ここで $V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}_1}=V^*_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}}=V_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}}$ を用いた．式 (10.19), (10.25), (10.28) を用いると，

$$E'-E_0 = \varepsilon_{\boldsymbol{k}_1}\left(\frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}_1}}{E_{\boldsymbol{k}_1}}\right) - 2\left(-\Delta_{\boldsymbol{k}_1}\right)\left(\frac{\Delta_{\boldsymbol{k}_1}}{2E_{\boldsymbol{k}_1}}\right) = \frac{\varepsilon^2_{\boldsymbol{k}_1}+\Delta^2_{\boldsymbol{k}_1}}{E_{\boldsymbol{k}_1}} = E_{\boldsymbol{k}_1} \tag{10.33}$$

となることが分かる．$|\psi_{\boldsymbol{k}_1}\rangle = |\varphi_{\boldsymbol{k}_1}(3)\rangle$ の場合も，$s_{\boldsymbol{k}_1} = 1$, $t_{\boldsymbol{k}_1} = 0$ より，式 (10.33) がそのまま成り立つ．$|\psi_{\boldsymbol{k}_1}\rangle = V_{\boldsymbol{k}_1}|\varphi_{\boldsymbol{k}_1}(1)\rangle - U_{\boldsymbol{k}_1}|\varphi_{\boldsymbol{k}_1}(0)\rangle$ の場合は，$s_{\boldsymbol{k}_1} = 2V_{\boldsymbol{k}_1}^2$, $t_{\boldsymbol{k}_1} = -U_{\boldsymbol{k}_1}V_{\boldsymbol{k}_1}$ で，そのエネルギー E'' が，

$$E'' - E_0 = 2E_{\boldsymbol{k}_1} \tag{10.34}$$

となることを容易に示すことができる．$E_{\boldsymbol{k}_1} > \Delta_{\boldsymbol{k}_1}$ に注意しよう．

$|\psi_{\boldsymbol{k}_1}\rangle = |\varphi_{\boldsymbol{k}_1}(2)\rangle$, $|\psi_{\boldsymbol{k}_2}\rangle = |\varphi_{\boldsymbol{k}_2}(2)\rangle$ とすれば，$V_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2}$ の項を数えすぎないように注意すると，

$$E - E_0 = E_{\boldsymbol{k}_1} + E_{\boldsymbol{k}_2} + 2V_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2}U_{\boldsymbol{k}_1}V_{\boldsymbol{k}_1}U_{\boldsymbol{k}_2}V_{\boldsymbol{k}_2} \approx E_{\boldsymbol{k}_1} + E_{\boldsymbol{k}_2}$$

となる．というのは，$V_{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2}U_{\boldsymbol{k}_1}V_{\boldsymbol{k}_1}U_{\boldsymbol{k}_2}V_{\boldsymbol{k}_2}$ は無視できる微小量だからである．したがって，

$$E_{2\,\text{励起}} - E_0 = E_{\boldsymbol{k}_1} + E_{\boldsymbol{k}_2} \tag{10.35}$$

となる．$|\psi_{\boldsymbol{k}_1}\rangle = V_{\boldsymbol{k}_1}|\varphi_{\boldsymbol{k}_1}(1)\rangle - U_{\boldsymbol{k}_1}|\varphi_{\boldsymbol{k}_1}(0)\rangle$ の場合は，$\boldsymbol{k}_1$ と $-\boldsymbol{k}_1$ の両方が励起した，二重励起と考えるのが妥当である．

基底状態と励起状態の間にはギャップがあり，また励起状態はペアが破壊された状態からなっていると結論づけられる．励起エネルギーは各ペアの各々の励起電子の $E_{\boldsymbol{k}}$ の和である．

10.7 有限温度

有限温度における系のエネルギーを求めるために，エネルギーの期待値が，

$$E = \sum_i (\text{状態 } i \text{ を占める確率}) \times (\text{状態 } i \text{ のエネルギー})$$

で与えられることを用いる．状態を，積 $\prod_j |\psi_{\boldsymbol{k}_j}(n_j)\rangle$，あるいは，列 $n_1, n_2, \ldots$ で記述する．$n_j = 0, 1, 2, 3$ である．

$|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = |\psi_{\boldsymbol{k}}(n)\rangle$ である確率を $P_{\boldsymbol{k}}(n)$ とすると，ある状態の確率は $\prod_j P_{\boldsymbol{k}_j}(n_j)$ であり，もちろん $\sum_n P_{\boldsymbol{k}}(n) = 1$ である．このとき，

$$E = \sum_{n_1 n_2 \cdots} \prod_j P_{\boldsymbol{k}_j}(n_j) \left[\sum_l \varepsilon_{\boldsymbol{k}_l} s_{\boldsymbol{k}_l}(n_l) + \sum_{lm} V_{\boldsymbol{k}_l\boldsymbol{k}_m} t_{\boldsymbol{k}_l}(n_l) t^*_{\boldsymbol{k}_m}(n_m) \right]$$

$$= \sum_{l} \left(\sum_{\substack{n_1 n_2 \cdots \\ \neq n_l}} \prod_{j \neq l} P_{\boldsymbol{k}_j}(n_j) \right) \sum_{n_l} P_{\boldsymbol{k}_l}(n_l) \varepsilon_{\boldsymbol{k}_l} s_{\boldsymbol{k}_l}(n_l) + \sum_{lm}$$

$$\left(\sum_{\substack{n_1 n_2 \cdots \\ \neq n_l, n_m}} \prod_{j \neq l, m} P_{\boldsymbol{k}_j}(n_j) \right) \sum_{n_l n_m} P_{\boldsymbol{k}_l}(n_l) P_{\boldsymbol{k}_m}(n_m) V_{\boldsymbol{k}_l \boldsymbol{k}_m} t_{\boldsymbol{k}_l}(n_l) t^*_{\boldsymbol{k}_m}(n_m)$$

となる．一方，

$$\sum_{\substack{n_1 n_2 \cdots \\ \neq n_l}} \prod_{j \neq l} P_{\boldsymbol{k}_j}(n_j) = \prod_{j \neq l} \sum_{n_j} P_{\boldsymbol{k}_j}(n_j) = \prod_{j \neq l} 1 = 1$$

であり，同様に，

$$\sum_{\substack{n_1 n_2 \cdots \\ \neq n_l, n_m}} \prod_{j \neq l, m} P_{\boldsymbol{k}_j}(n_j) = 1$$

なので，

$$E = \sum_{l} \sum_{n} P_{\boldsymbol{k}_l}(n) \varepsilon_{\boldsymbol{k}_l} s_{\boldsymbol{k}_l}(n) + \sum_{lm} \sum_{nn'} P_{\boldsymbol{k}_l}(n) P_{\boldsymbol{k}_m}(n') V_{\boldsymbol{k}_l \boldsymbol{k}_m} t_{\boldsymbol{k}_l}(n) t^*_{\boldsymbol{k}_m}(n') \tag{10.36}$$

となる．

1 つの $\boldsymbol{k}$ 状態が励起されている確率を $f_{\boldsymbol{k}}$ とすると，ある $\boldsymbol{k}$ 状態のペアが励起されていない確率は，

$$P_{\boldsymbol{k}}(0) = (1 - f_{\boldsymbol{k}})^2 \tag{10.37a}$$

であり，$\boldsymbol{k}$ 状態のペアのうちの片方が励起されており，他方が励起されていない確率は，

$$P_{\boldsymbol{k}}(2) = P_{\boldsymbol{k}}(3) = f_{\boldsymbol{k}}(1 - f_{\boldsymbol{k}}) \tag{10.37b}$$

である．また，ペアの両方の状態が励起されている確率は，

$$P_{\boldsymbol{k}}(1) = f_{\boldsymbol{k}}^2 \tag{10.37c}$$

である．式 (10.15) から，

$$\begin{aligned} s_{\boldsymbol{k}}(0) &= 2U_{\boldsymbol{k}}^2, & t_{\boldsymbol{k}}(0) &= U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}}, \\ s_{\boldsymbol{k}}(1) &= 2V_{\boldsymbol{k}}^2, & t_{\boldsymbol{k}}(1) &= -U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}}, \\ s_{\boldsymbol{k}}(2) &= s_{\boldsymbol{k}}(3) = 1, & t_{\boldsymbol{k}}(2) &= t_{\boldsymbol{k}}(3) = 0 \end{aligned}$$

なので，式 (10.36), (10.37) より，

$$E = \sum_{\boldsymbol{k}} 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} \left[U_{\boldsymbol{k}}^2 (1 - 2f_{\boldsymbol{k}}) + f_{\boldsymbol{k}} \right] + \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}} (1 - 2f_{\boldsymbol{k}'}) (1 - 2f_{\boldsymbol{k}}) \tag{10.38}$$

となる．ここで $U_{\boldsymbol{k}}^2 + V_{\boldsymbol{k}}^2 = 1$ を仮定したが，絶対零度で E が最小になるような $U_{\boldsymbol{k}}$ であることは仮定していない．$U_{\boldsymbol{k}}$ と $f_{\boldsymbol{k}}$ は温度の関数である．

任意の正規直交基底の組に対し，$U_{\boldsymbol{k}}$ と $f_{\boldsymbol{k}}$ は状態 i を占める確率 P_i の組を定義する．このとき，

$$E = \sum_i E_i P_i,$$

$$S = -k \sum_i P_i \log P_i,$$

$$F(P_i) = E - TS \tag{10.39}$$

となる．k はボルツマン定数である．P_i が $e^{-E_i/kT}$ に比例する場合，$F(P_i)$ は自由エネルギーである．$F(P_i)$ を P_i に関して（条件 $\sum_i P_i = 1$ の下で）最小化すれば，P_i が温度 T に対する正しい確率になっていることは，容易に証明できる．

ラグランジュ (Lagrange) の未定乗数法を用いると，

$$0 = \frac{\partial F}{\partial P_i} - \lambda \frac{\partial \sum_i P_i}{\partial P_i} = E_i + kT(\log P_i + 1) - \lambda$$

となり，$P_i = e^{\lambda/kT-1} e^{-E_i/kT}$ を得る．

λ は $\sum_i P_i = 1$（このとき平衡状態について正しい P_i が得られる）となるように選ばなければならない．

有限温度における超伝導体の場合，F を P_i に関して最小化することは，$U_{\boldsymbol{k}}$ と $f_{\boldsymbol{k}}$ に関して最小化することと等価である．

最小化を行う前に，実際は電子数が定まっていない F を考えていることに注意しよう．そこで，粒子数の期待値が決められている条件で最小化を行うので，例えば，P_i は $P(n_1, n_2, \ldots)$ と書かなければならない．ここで $n_1, n_2, \ldots$ は，状態 $1, 2, \ldots$ にある粒子数である．また，条件

$$\sum_{n_1 n_2 \cdots} P(n_1, n_2, \ldots) = 1$$

に加え,

$$\sum_{n_1 n_2 \cdots} (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots) P(n_1, n_2, \ldots) = (\text{一定})$$

でなければならない．この場合，ラグランジュの未定乗数法は，1.7 節の化学ポテンシャルを考えるのと結局は同等である．超伝導の考察では，化学ポテンシャルを陽に書くことはしない．というのは，エネルギーの原点を適当に選ぶことで，これを考慮に入れることができるからである．エントロピーは,

$$S = -k \sum_i P_i \log P_i = -k \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_n P_{\boldsymbol{k}}(n) \log P_{\boldsymbol{k}}(n)$$

なので,

$$\begin{aligned} TS &= -2\beta^{-1} \sum_{\boldsymbol{k}} \left[f_{\boldsymbol{k}} \log f_{\boldsymbol{k}} + (1 - f_{\boldsymbol{k}}) \log(1 - f_{\boldsymbol{k}}) \right], \\ 0 &= \frac{\delta F}{\delta f_{\boldsymbol{k}}} = \frac{\delta E}{\delta f_{\boldsymbol{k}}} - \frac{\delta TS}{\delta f_{\boldsymbol{k}}} \\ &= 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} \left(1 - 2U_{\boldsymbol{k}}^2\right) - 4 \sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}} (1 - 2f_{\boldsymbol{k}'}) + 2\beta^{-1} \log \frac{f_{\boldsymbol{k}}}{1 - f_{\boldsymbol{k}}} \end{aligned} \tag{10.40}$$

が得られる.

$$\mathscr{E}_{\boldsymbol{k}} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}} \left(1 - 2U_{\boldsymbol{k}}^2\right) - 2 \sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}} (1 - 2f_{\boldsymbol{k}'}) \tag{10.41}$$

とおくと,

$$f_{\boldsymbol{k}} = 1 / \left(e^{\beta \mathscr{E}_{\boldsymbol{k}}} + 1\right) \tag{10.42}$$

となる．また $U_{\boldsymbol{k}}$ に関して変分をとると,

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta F}{\delta U_{\boldsymbol{k}}} = \frac{\delta E}{\delta U_{\boldsymbol{k}}} \\ &= \left[4\varepsilon_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}} + 2 \sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'} \left(V_{\boldsymbol{k}} - \frac{U_{\boldsymbol{k}}^2}{V_{\boldsymbol{k}}} \right) (1 - 2f_{\boldsymbol{k}'}) \right] (1 - 2f_{\boldsymbol{k}}) \end{aligned} \tag{10.43}$$

となり，$U_{\boldsymbol{k}}$ と $f_{\boldsymbol{k}}$ 両方に関して（原理的に）解ける式を得る．ここで，

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = -\sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'} \left(1 - 2f_{\boldsymbol{k}'}\right) \tag{10.44}$$

と定義すると，式 (10.43) は (10.20) と同じになり，式 (10.20) から (10.28) の結果全てが有限温度に対して成り立つ．また，式 (10.44) を用い，それから (10.25), (10.28)，最後に (10.24) を用いると，式 (10.41) は，

$$\mathscr{E}_{\boldsymbol{k}} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}} \left(1 - 2U_{\boldsymbol{k}}^2\right) + 2U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}} \Delta_{\boldsymbol{k}} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}} \left(\frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}}}\right) + 2\frac{\Delta_{\boldsymbol{k}}}{2E_{\boldsymbol{k}}} \Delta_{\boldsymbol{k}} = E_{\boldsymbol{k}} \tag{10.45}$$

となる．

最終的な結果は，

$$\begin{aligned} \Delta_{\boldsymbol{k}} &= -\sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}'}}{2E_{\boldsymbol{k}'}} \tanh \frac{E_{\boldsymbol{k}'}}{2kT}, \\ E_{\boldsymbol{k}}^2 &= \varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2 + \Delta_{\boldsymbol{k}}^2 \end{aligned} \tag{10.46}$$

である[14]．

この式を簡単にするために，$|\varepsilon_{\boldsymbol{k}}| < \hbar\omega_{\mathrm{cr}}$ に対して，

$$V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} = -V < 0$$

と仮定すると，$\Delta_{\boldsymbol{k}}$ は $\boldsymbol{k}$ に依存しなくなり，式 (10.46) は，

$$\frac{1}{M(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_{\mathrm{cr}}} \frac{d\varepsilon}{E} \tanh \frac{E}{2kT} \tag{10.47}$$

に帰着する．ここで，$M(0)$ はフェルミ面における単位エネルギーあたりの状態数である．式 (10.46) の分母の “2” は，$\int_{-\hbar\omega_{\mathrm{cr}}}^{0} d\varepsilon$ と $\int_0^{\hbar\omega_{\mathrm{cr}}} d\varepsilon$ が等しいことから消えている．$T \to 0$ のとき式 (10.47) は，

$$\frac{1}{M(0)V} \approx \sinh^{-1} \frac{\hbar\omega_{\mathrm{cr}}}{\Delta} - 2\int_0^{\hbar\omega_{\mathrm{cr}}} \frac{d\varepsilon \, \exp\left[-\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}/kT\right]}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \tag{10.48}$$

を与える．$M(0)V$ が小さいとすれば，

$$\frac{1}{M(0)V} \approx \log \frac{2\hbar\omega_{\mathrm{cr}}}{\Delta(0)} \tag{10.48$'$}$$

14 ［訳注］ギャップ方程式と呼ばれる．

と求められる．ここで，$\Delta(0)$ は $T=0$ のときの Δ である．

T が上がるにつれて，Δ が減少することが容易に分かる．全ての温度に対する Δ の値を求めることはできない．というのは，高温の極限では Δ によらない式

$$\frac{1}{M(0)V} \approx \int_0^{\hbar\omega_{\rm cr}} \frac{d\varepsilon}{2kT} = \frac{\hbar\omega_{\rm cr}}{2kT}$$

が得られ，この式は単に成り立たないからである．

式 (10.47) において，Δ は（$E=\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}$ の中に）平方の形としてだけ現れている．Δ が減少すれば $E(\varepsilon)$ が減少する．一方，$E(\varepsilon)$ は $\Delta=0$ に対する値よりは小さくなりえない．したがって，臨界温度は $\Delta=0$ のときであり，それ以上では Δ に対する解は存在しない．式 (10.47) で $\Delta=0$ とおくと，

$$\frac{1}{M(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_{\rm cr}} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}\tanh\left(\frac{\varepsilon}{2kT_c}\right) \approx \log\left(1.13\frac{\hbar\omega_{\rm cr}}{kT_c}\right) \tag{10.49}$$

となり，式 (10.48′) と (10.49) を等しいとおくと，

$$2\Delta(0) \simeq 3.53kT_c \tag{10.50}$$

が得られる[15]．超伝導体が励起されている実験では，ホールも電子も励起されているので，“$2\Delta(0)$” と書いている．式 (10.50) は実験値とかなりよく一致している．$T=T_c-\tau$ としよう．τ がゼロから増えるにつれて，式 (10.47) が正しいままであれば，明らかに E は，ε から，τ に比例した量だけ変わらなければならない．一方 $E=\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}\approx\varepsilon+\Delta^2/2\varepsilon$ なので，Δ^2 が τ に比例する．すなわち，$T\approx T_c$ ならば，ある正の定数 A に対し，

$$\Delta^2 = A(T_c-T)$$

である．$\Delta(T)$ の一般的な形は図 10.15 のような形であると結論できる．

---

15 ［訳注］$M(0)V \ll 1$ の条件で，式 (10.49) の積分は $\approx \log\left(\frac{2e^\gamma}{\pi}\frac{\hbar\omega_{\rm cr}}{kT_c}\right)$ となり，またこのとき $2\Delta(0)\simeq\frac{2\pi}{e^\gamma}kT_c$ となる．$\gamma=0.5772\cdots$ はオイラー–マスケローニ定数（8.4 節脚注）である．

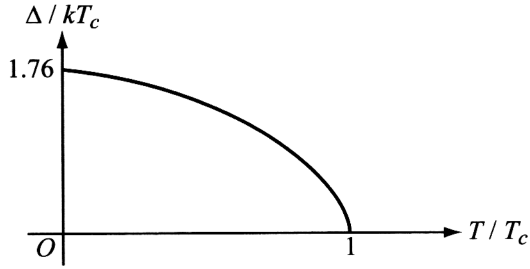


図 **10.15** $\Delta(T)$ の T/T_c 依存性.

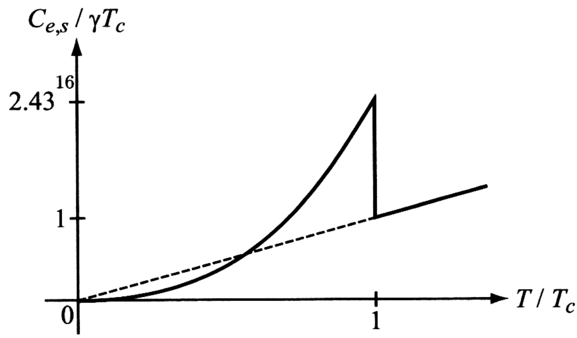


図 **10.16** 超伝導体の電子比熱 $C_{e,s}$ の T/T_c 依存性.

実験によるもう 1 つの検証は電子比熱である．常伝導状態の比熱 $C_{e,n}$ は T に比例し，

$$C_{e,n} = \gamma T$$

で，γ は定数である．超伝導体に対する $C_{e,s}$ が，γT_c を単位として図 10.16 に示されており，これは実験と符合している．

10.8 ペア状態とエネルギーギャップの存在の実験的検証

電子の散乱が関与する任意の現象を，ペア状態の存在に関する実験的検証に用いることができる．フォノンの減衰と常磁性緩和がその例である．

[16] ［訳注］原著では 2.52 となっているが，$1 + 12/7\zeta(3) \approx 2.43$ が正しい．ζ はゼータ関数.

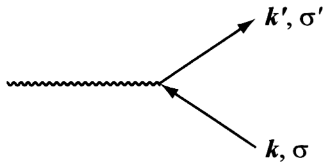


図 10.17　電子散乱.

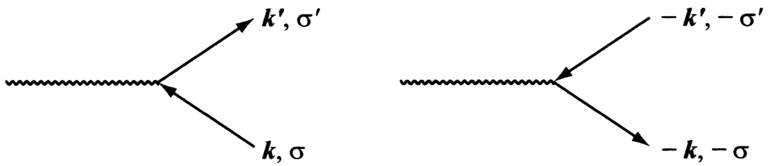


図 10.18　係数 B の対称性.

このような現象では，ハミルトニアンの相互作用部分は，

$$H' = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma, \boldsymbol{k}'\sigma'} B_{\boldsymbol{k}'\sigma', \boldsymbol{k}\sigma} a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'\sigma'} a_{\boldsymbol{k}\sigma} \tag{10.51}$$

の形のものを含んでいる．ここで σ はスピン座標である．式 (10.51) は図 10.17 に示されるような，電子の状態 $\boldsymbol{k}\sigma$ から状態 $\boldsymbol{k}'\sigma'$ への散乱振幅を表している．BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) 理論で提案されているペア状態が存在すれば，状態 $\boldsymbol{k}\uparrow$ の電子の散乱は，ペアの相手である状態 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ の電子との干渉を引き起こす．

係数 B は通常図 10.18 に示すような対称性を持っている．2 つの場合を区別しなければならない．

$$B_{\boldsymbol{k}'\sigma', \boldsymbol{k}\sigma} = \begin{cases} B_{-\boldsymbol{k}-\sigma, -\boldsymbol{k}'-\sigma'} & (\text{ケース (I)}) \\ -B_{-\boldsymbol{k}-\sigma, -\boldsymbol{k}'-\sigma'} & (\text{ケース (II)}) \end{cases} \tag{10.52}$$

通常の散乱の場合を表にまとめておく．

	$\boldsymbol{k}\uparrow$	$\boldsymbol{k}'\uparrow$
始状態	**占有**	非占有
終状態	非占有	**占有**

すなわち，$\boldsymbol{k}\uparrow$ から $\boldsymbol{k}'\uparrow$ への電子の散乱を考える．

BCS 理論の場合，表は $\boldsymbol{k}\uparrow$ と $-\boldsymbol{k}\downarrow$ を同時に含んでいなければならない．$\boldsymbol{k}\uparrow$ から $\boldsymbol{k}'\uparrow$ への電子の散乱を考えるとき，始状態の波動関数を $|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = |\varphi_{\boldsymbol{k}}(2)\rangle$, $|\psi_{\boldsymbol{k}'}\rangle = U_{\boldsymbol{k}'}|\varphi_{\boldsymbol{k}'}(1)\rangle + V_{\boldsymbol{k}'}|\varphi_{\boldsymbol{k}'}(0)\rangle$ にとることを意味しており，終状態の波動関数は，$|\psi_{\boldsymbol{k}'}\rangle = |\varphi_{\boldsymbol{k}'}(2)\rangle$, $|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = U_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(1)\rangle + V_{\boldsymbol{k}}|\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle$ である．するとこのとき遷移の行列要素は，

$$\begin{aligned}\langle\psi_{\mathrm{f}}|H'|\psi_{\mathrm{i}}\rangle &= \langle\varphi_{\boldsymbol{k}'}(2)\big|\big\langle U_{\boldsymbol{k}}\varphi_{\boldsymbol{k}}(1) + V_{\boldsymbol{k}}\varphi_{\boldsymbol{k}}(0)\big|\big(B_{\boldsymbol{k}'\uparrow,\boldsymbol{k}\uparrow}a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'\uparrow}a_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ &\quad + B_{-\boldsymbol{k}\downarrow,-\boldsymbol{k}'\downarrow}a^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}a_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\big)|\varphi_{\boldsymbol{k}}(2)\big\rangle\big|U_{\boldsymbol{k}'}\varphi_{\boldsymbol{k}'}(1) + V_{\boldsymbol{k}'}\varphi_{\boldsymbol{k}'}(0)\big\rangle \\ &= B_{\boldsymbol{k}'\uparrow,\boldsymbol{k}\uparrow}V_{\boldsymbol{k}}V_{\boldsymbol{k}'} + B_{-\boldsymbol{k}\downarrow,-\boldsymbol{k}'\downarrow}U_{\boldsymbol{k}}U_{\boldsymbol{k}'} \\ &= B_{\boldsymbol{k}'\uparrow,\boldsymbol{k}\uparrow}\left(V_{\boldsymbol{k}}V_{\boldsymbol{k}'} \pm U_{\boldsymbol{k}}U_{\boldsymbol{k}'}\right) \end{aligned} \tag{10.53}$$

となる．$\pm$ の符号は，式 (10.52) における 2 つのケース (I) と (II) を与えている．符号を正から負に変えると，散乱に大きな違いが生ずる．定性的には，$\boldsymbol{k}' \approx \boldsymbol{k}$ の場合を考えれば，その変化が理解できる．このとき，

$$V_{\boldsymbol{k}}^2 + U_{\boldsymbol{k}}^2 = 1, \quad V_{\boldsymbol{k}}^2 - U_{\boldsymbol{k}}^2 = 1 - 2U_{\boldsymbol{k}}^2 = \varepsilon_{\boldsymbol{k}}/E_{\boldsymbol{k}} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}}\Big/\sqrt{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2 + \Delta_{\boldsymbol{k}}^2} \tag{10.54}$$

なので，符号が正のとき散乱は増大し，負のときその効果は減少する．

音の減衰，熱伝導，常磁性損失のような現象が調べられてきており，理論は実験をよく説明できている．

ここでいくつかのギャップの実験について議論しよう．（超伝導物質の酸化物のような）薄い絶縁層をはさんで，超伝導体と他の金属（常伝導体，超伝導体どちらでもよい）を接合したとする．接合部に電圧をかけると，ギャップの存在により電流量が影響を受ける．半定量的には，以下のように問題を設定できる．

金属に 1, 2 とラベルをつける．金属 1 において状態 “$\boldsymbol{k}$” にある電子は，金属 2 の状態 “$\boldsymbol{q}$” に遷移するある振幅を持つ．関心のあるエネルギー領域（フェルミ準位近傍）において，その振幅を一定値 M としよう．金属 1 の状態 $\boldsymbol{k}$ から，金属 2 のある状態に遷移する確率は，

$$\frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\boldsymbol{q}}|M|^2 f(E_{\boldsymbol{k}})(1 - f(E_{\boldsymbol{q}}))\delta\left(E_{\boldsymbol{k}} - E_{\boldsymbol{q}}\right)$$

である．ここで，$E_{\boldsymbol{k}}$, $E_{\boldsymbol{q}}$ は各々の状態のエネルギー，

$$f(E_{\boldsymbol{k}}) = \frac{1}{\exp(E_{\boldsymbol{k}}/kT)+1}$$

は状態 $\boldsymbol{k}$ が占有されている確率であり，状態 $\boldsymbol{q}$ に対しても同様である．電圧 $-V$ を金属2にかけると[17]，状態 $\boldsymbol{q}$ のエネルギーは $E'_{\boldsymbol{q}} = E_{\boldsymbol{q}} - V$ となり，状態 $\boldsymbol{q}$ が占有されている確率は前と同じで，すなわち $f(E_{\boldsymbol{q}}) = f(E'_{\boldsymbol{q}} + V)$ となる．

金属1から金属2へ流れる電流は，

$$-\frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{\boldsymbol{kq}} |M|^2 f(E_{\boldsymbol{k}})\left[1 - f(E'_{\boldsymbol{q}}+V)\right]\delta\left(E_{\boldsymbol{k}} - E'_{\boldsymbol{q}}\right)$$

であり，

$$I = (\text{全電流}) = (\text{金属 1 から 2 への電流}) - (\text{金属 2 から 1 への電流})$$

とすると，

$$\begin{aligned} I &= -\frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{\boldsymbol{kq}} |M|^2 \left\{f(E_{\boldsymbol{k}})\left[1 - f(E'_{\boldsymbol{q}}+V)\right]\right. \\ &\qquad \left. - f(E'_{\boldsymbol{q}}+V)\left[1 - f(E_{\boldsymbol{k}})\right]\right\}\delta\left(E_{\boldsymbol{k}} - E'_{\boldsymbol{q}}\right) \\ &= -\frac{2\pi e}{\hbar}|M|^2\sum_{\boldsymbol{kq}}\left[f(E_{\boldsymbol{k}}) - f(E'_{\boldsymbol{q}}+V)\right]\delta\left(E_{\boldsymbol{k}} - E'_{\boldsymbol{q}}\right) \end{aligned}$$

となる．ここで，各々の金属の状態密度を $\rho_1(E_{\boldsymbol{k}})$, $\rho_2(E_{\boldsymbol{q}})$ とすると，$\sum_{\boldsymbol{kq}}$ は $\int dE_{\boldsymbol{k}}\, dE_{\boldsymbol{q}}\, \rho_1(E_{\boldsymbol{k}})\rho_2(E_{\boldsymbol{q}})$ でおきかえられる．そうすると，

$$I(T) = -\frac{2\pi e}{\hbar}|M|^2 \int dE\left[f(E) - f(E+V)\right]\rho_1(E)\rho_2(E+V)$$

となり，絶対零度では，

$$I(0) = -\frac{2\pi e}{\hbar}|M|^2 \int_{-V}^{0} dE\, \rho_1(E)\rho_2(E+V) \tag{10.55}$$

と表される．したがって，電流は2つの金属に対するフェルミ準位 E_F 近傍の

---

17 ［訳注］電子にポテンシャル $-V$ が加わるような電圧をかけることを意味する．すなわちかける電圧は $(-V)/(-e) = V/e$ である．あるいは，エネルギーの単位として「電子ボルト」を採用している．また原著では，式 (10.55) までマイナスの符号がついていない．10.1 節の電子の電荷の定義 $(-e)$ に従い，ここではマイナスの符号をつけておいた．

状態密度に依存する．常伝導体では，$\rho(E)$ を大ざっぱに一定と考えることができるが，超伝導体では電子間相互作用がスペクトルを歪ませる．相互作用がないときのエネルギーが $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ の状態は，実際はエネルギー $|E_{\boldsymbol{k}}| = \sqrt{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2 + \Delta_{\boldsymbol{k}}^2}$ を持つ．簡単のため，$\Delta_{\boldsymbol{k}}$ は $\boldsymbol{k}$ に依存しないとし，それを Δ とする．このとき，$E_{\boldsymbol{k}} = 0$ の近傍でギャップが生ずる．$dN/d\varepsilon$（相互作用がないときの状態密度）は大体一定だが，

$$\rho(E_{\boldsymbol{k}}) = \left|\frac{dN}{dE_{\boldsymbol{k}}}\right| = \frac{dN}{d\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}\frac{1}{|dE_{\boldsymbol{k}}/d\varepsilon_{\boldsymbol{k}}|} = \frac{dN}{d\varepsilon}\frac{|E_{\boldsymbol{k}}|}{\sqrt{E_{\boldsymbol{k}}^2 - \Delta^2}}$$

は，ギャップに近づくにつれてかぎりなく増大し，ギャップ中でゼロに落ちる．

金属 1 と 2 が常伝導体であれば，$\rho_1(E)$ と $\rho_2(E+V)$ は一定で I は V に比例する．しかし金属 1 が超伝導体の場合は，$V > \Delta_1$ でないかぎり，式 (10.55) の積分範囲内の全ての E に対し $\rho_1(E)$ はゼロである．つまり，$V < \Delta_1$ に対しては電流は流れない．$V > \Delta_1$ に対しては，ここでの簡単化を用いると，$I \propto \sqrt{V^2 - \Delta_1^2}$ となり，図 10.19 に示されているような曲線になることが容易に分かる．有限温度の場合は，図 10.20 のような曲線になる．

金属 1 が超伝導体で，金属 2 が常伝導体である状況は，図 10.21 で示されているような図で表すことができる．$V = 0$ では，E_{F_1} は E_{F_2} と同じである．V が，E_{F_2} を E_{F_1} より Δ_1 以上下回るように下げると，電子は 1 から 2 へ流れることができる．

今度は金属 1 と 2 が両方とも超伝導体だとしよう．電流の電圧依存性は，図 10.22 のような曲線になる．図 10.22 の右側の曲線から Δ_1, Δ_2 の両方を得る

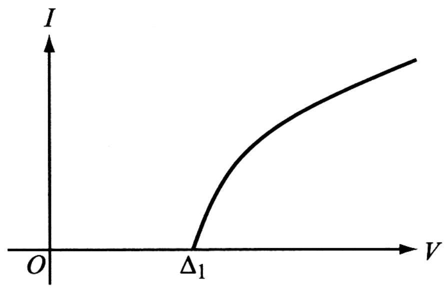


図 10.19　絶対零度において，1 つの超伝導金属を持つ接合部を流れる電流．

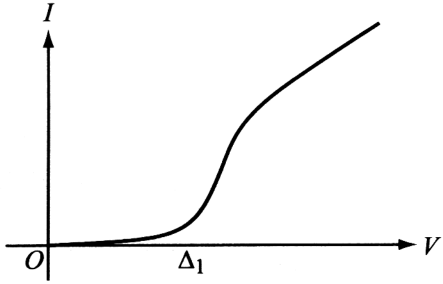


図 10.20　有限温度において，1 つの超伝導金属を持つ接合部を流れる電流.

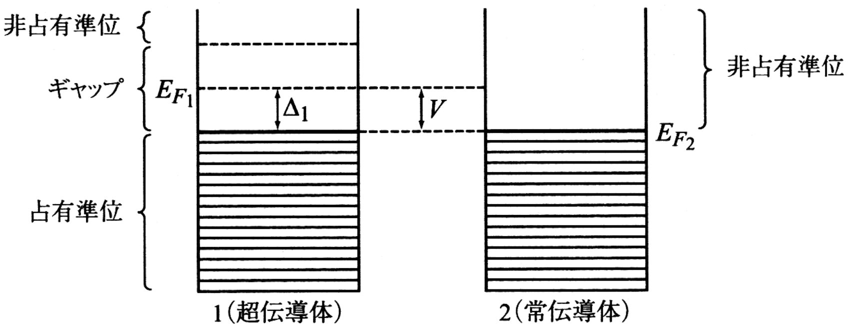


図 10.21　絶縁層を介して接合された 2 つの金属のエネルギー準位．金属 1 は超伝導体で金属 2 は常伝導体.

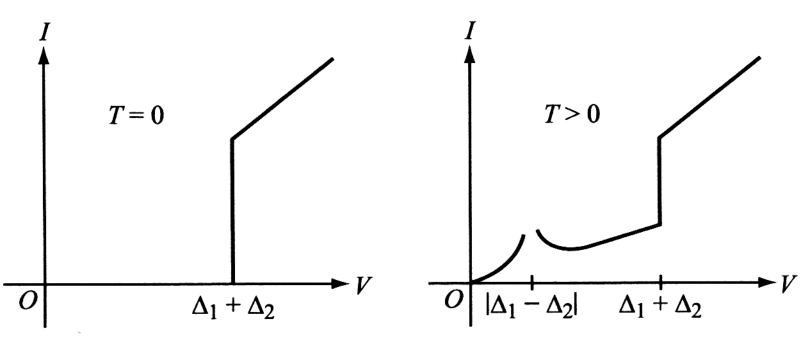


図 10.22　絶対零度および有限温度において，超伝導体の接合部を流れる電流.

ことができる．エネルギーギャップに関するさらに詳細については，*Progress in Low Temperature Physics*, Vol. IV, 97 ページ以降（特に 140 ページ以降）を参照せよ．

10.9 電流が存在するときの超伝導体

10.4 節においては，電子のペアの全運動量はゼロで，$\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{0}$ と仮定した．より一般的な状況は全てのペアに対して $\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = 2\boldsymbol{Q} = (\text{一定})$ となることであり，このような場合は電流が存在する．これまでと同じように，1 つのペアを 1 つの運動量ベクトル "$\boldsymbol{k}$" で記述できるが，いまの場合は，

$$\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{Q},$$
$$\boldsymbol{k}_2 = -\boldsymbol{k} + \boldsymbol{Q}$$

である．また先の場合，ペアのエネルギーは $\varepsilon_{\boldsymbol{k}} + \varepsilon_{-\boldsymbol{k}} = 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ であったが，いまの場合は，

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})^2 + \frac{\hbar^2}{2m}(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})^2 = 2\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2\frac{\hbar^2 Q^2}{2m}$$

なので，

$$\varepsilon_{\boldsymbol{k}_1} + \varepsilon_{\boldsymbol{k}_2} = 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} + 2(\hbar^2 Q^2/2m)$$

である．先に行ったこととの類推により，$V_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q},-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{Q},-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{Q}}$ を $V^{(\boldsymbol{Q})}_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$ で定義する．ただし，$V^{(\boldsymbol{Q})}_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \approx V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} + O(Q^2)$ であることに注意しよう．$V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$ におけるオーダー Q^2 の変化は，運動している物体から出される音の振動数のドップラー (Doppler) シフトと同じようなものである.「ドップラーシフト」を無視し，式 (10.17) において，$2\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ だけを修正し，それを $2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} + 2\hbar^2 Q^2/2m$ でおきかえる．基底状態のエネルギーは，$(\hbar^2 Q^2/2m)\sum_{\boldsymbol{k}} 2U^2_{\boldsymbol{k}}$ だけ増加する．

電子数密度は $\mathcal{N} = \int 2U^2_{\boldsymbol{k}}$ である．$\boldsymbol{v} = \hbar\boldsymbol{Q}/m$ と定義すると，エネルギーは，

$$\mathcal{N}(mv^2/2) \tag{10.56}$$

だけ増加する．電流は，$\boldsymbol{p}$ を運動量演算子として，

$$\boldsymbol{J} = \left\langle \psi \middle| -\frac{e}{m}\boldsymbol{p} \middle| \psi \right\rangle$$

で与えられるので，

$$J = -\frac{e\hbar}{m}\sum_{\boldsymbol{k}}\left[(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})+(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})\right]U_{\boldsymbol{k}}^2 = -e\frac{\hbar \boldsymbol{Q}}{m}\sum_{\boldsymbol{k}}2U_{\boldsymbol{k}}^2 = -\mathscr{N}e\boldsymbol{v} \tag{10.57}$$

が得られる．

ペアを $\pm\boldsymbol{k}$ から $\pm\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}$ におきかえると，波動関数はどのように変化するだろうか？ $U_{\boldsymbol{k}}$ に対する新しい式は，$\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ を $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}+\hbar^2Q^2/2m$ でおきかえると得られる．正確な電子数密度が得られるようにエネルギーの原点を調整するために，$\hbar^2Q^2/2m$ 以外に，ある定数を加えなければならない．最終的な結果は，再びフェルミ面がエネルギーの原点であり，$U_{\boldsymbol{k}}$ は先と同じになる．ただしいまの場合は，$U_{\boldsymbol{k}}$ は $\pm\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}$ が占有されている確率を表している．

基底状態の波動関数を $\psi_0(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2,\ldots)$ で表そう．この波動関数を修正して，$\psi_{\boldsymbol{Q}}(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2,\ldots)$ になるようにしたい．この修正は，(波動関数を運動量空間で表したとき）運動量 $\boldsymbol{p}$ の各成分を，振幅を変えずにそのまま運動量 $\boldsymbol{p}+\hbar\boldsymbol{Q}$ のそれにおきかえることにより得られる[18]．すなわち，$e^{i\boldsymbol{p}_e\cdot\boldsymbol{x}_e/\hbar}$ には $e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{x}_e}$ がかかり，

$$\psi_{\boldsymbol{Q}} = \exp\left(i\boldsymbol{Q}\cdot\sum_e \boldsymbol{x}_e\right)\psi_0 = \exp\left[i\frac{m\boldsymbol{v}}{\hbar}\cdot\sum_e \boldsymbol{x}_e\right]\psi_0 \tag{10.58}$$

となる．

式 (10.56), (10.58) は，単にシュレーディンガー方程式をガリレイ (Galilei) 変換した結果であることに注意しよう．この近似に従えば，電流の存在する超伝導体は，運動する観測者が観測する，基底状態にある超伝導体と同じである．

実際の金属では，電流は場所に依存する．フェルミ面近傍では k が大きいので，最低エネルギーの波動関数は，電流の変化がゆるやかであれば，エネルギー的にそんなに影響を受けない．

電流の場所依存性をどのように扱うかを考えるために，金属を領域に分け，各電子は 1 つの領域の中でしか運動できないとし，電流は各領域で異なっていると仮定しよう．このとき波動関数は，

18 ［訳注］$\psi(\boldsymbol{x}) = \sum_{\boldsymbol{p}}\psi(\boldsymbol{p})e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}/\hbar} \rightarrow \sum_{\boldsymbol{p}}\psi(\boldsymbol{p})e^{i(\boldsymbol{p}+\hbar\boldsymbol{Q})\cdot\boldsymbol{x}/\hbar} = e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{x}}\psi(\boldsymbol{x})$.

$$\psi = \exp\left(i\frac{m}{\hbar}\boldsymbol{v}_1 \cdot \sum_{\text{領域 1 の電子}} \boldsymbol{x}_e\right) \exp\left(i\frac{m}{\hbar}\boldsymbol{v}_2 \cdot \sum_{\text{領域 2 の電子}} \boldsymbol{x}_e\right) \cdots \psi_0$$
$$= \exp\left(i\frac{m}{\hbar}\sum_e \boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}_e) \cdot \boldsymbol{x}_e\right)\psi_0 \tag{10.59}$$

となる．ここで，$\boldsymbol{v}_e(\boldsymbol{x}_e)$ は $\boldsymbol{x}_e$ に対し緩やかに変化するとしよう．しかしこれは必ずしも正しくない．なぜこの ψ の修正が正確でないのかは，電流密度の式が微分を含むことを思い出せば分かる．$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}_e)$ が定数でないからこそ，電流が場所に依存するのである．

超伝導体における電流の表式を改良するために，次は，

$$\psi = \exp\left(i\sum_e \theta(\boldsymbol{x}_e)\right)\psi_0$$

としてみよう．電子数密度および電流密度は，

$$\mathcal{N}(\boldsymbol{R}) = \sum_e \int \psi^*\psi\delta(\boldsymbol{x}_e - \boldsymbol{R})\, d^3\boldsymbol{x}_1\, d^3\boldsymbol{x}_2 \cdots ,$$
$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{R}) = -\frac{\hbar e}{2im}\sum_e \int \left[\psi^*\nabla_e\psi - (\nabla_e\psi)^*\psi\right]\delta(\boldsymbol{x}_e - \boldsymbol{R})\, d^3\boldsymbol{x}_1\, d^3\boldsymbol{x}_2 \cdots$$

で与えられる．$\psi = \psi_0$ の場合，電流がゼロであることに注意すると，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{R}) = -\mathcal{N} e\frac{\hbar}{m}\nabla\theta \tag{10.60}$$

であることが分かる．例えば $\theta = m\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{x}/\hbar$ ならば，$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{R})$ は式 (10.57) と同じになる．

$\nabla \times \boldsymbol{j} = \boldsymbol{0}$ を満たす電流だけが，記述されていることに注意しよう．定常状態では $\nabla \cdot \boldsymbol{j} = 0$ である．

リングでは，上の条件は電流がゼロでないときにも満たされる．この場合，$\oint \boldsymbol{j}\cdot d\boldsymbol{s} = -\mathcal{N} e(\hbar/m)\Delta\theta$ であり，$\Delta\theta$ はリングに沿って 1 周するときの θ の変位である．$\Delta\theta$ はゼロである必要はないが，波動関数は 1 価であることが要求されるので，2π の整数倍でなければならない．$\boldsymbol{v} = -\boldsymbol{j}/\mathcal{N} e = (\hbar/m)\Delta\theta$ と定義すると，n を整数として，

$$\oint \boldsymbol{v}\cdot d\boldsymbol{s} = 2\pi n\frac{\hbar}{m} \tag{10.61}$$

となる．リングの中央の穴が1点にまで縮むとき，n がゼロより大きい値を保つことのできる唯一の状況は，超伝導体の壊れた線状領域があることである．

$\boldsymbol{v}=-\boldsymbol{j}/\mathscr{N}e$ と書くことによって，この量は速度とみなせることを暗に示してきた．この解釈は，エネルギーの期待値を計算すれば確かめられる．

$$\begin{aligned}
E &= \int \psi^* H\psi\, d^3\boldsymbol{x}_1\cdots = \int \psi^*\left[-\sum_e \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2 + V\right]\psi\, d^3\boldsymbol{x}_1\cdots \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\sum_e \int \nabla_e\psi^*\cdot\nabla_e\psi\, d^3\boldsymbol{x}_1\cdots + \int \psi^* V\psi\, d^3\boldsymbol{x}_1\cdots \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\sum_e \int d^3\boldsymbol{R}\int (\nabla_e\psi^*\cdot\nabla_e\psi)\,\delta(\boldsymbol{x}_e-\boldsymbol{R})\, d^3\boldsymbol{x}_1\cdots \\
&\qquad + \int \psi^* V\psi\, d^3\boldsymbol{x}_1\cdots ,
\end{aligned}$$

$$\psi^* V\psi = \psi_0^* V\psi_0 \tag{10.62}$$

であり，また，

$$\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi = \nabla\psi_0^*\cdot\nabla\psi_0 + i\nabla\theta\cdot[\psi_0\nabla\psi_0^* - \psi_0^*\nabla\psi_0] + (\nabla\theta)^2\psi_0^*\psi_0$$

より，式 (10.62) は（E_0 が $\psi=\psi_0$ に対するエネルギーであれば），

$$\begin{aligned}
E &= E_0 + \frac{\hbar^2}{2m}\int d^3\boldsymbol{R}\, i\nabla\theta(\boldsymbol{R})\cdot\int\sum_e [\psi_0\nabla_e\psi_0^* - \psi_0^*\nabla_e\psi_0] \\
&\qquad \times \delta(\boldsymbol{x}_e-\boldsymbol{R})\, d^3\boldsymbol{x}_1\cdots \\
&\quad + \frac{\hbar^2}{2m}\int d^3\boldsymbol{R}\,|\nabla\theta(\boldsymbol{R})|^2\int\sum_e \psi_0^*\psi_0\delta(\boldsymbol{x}_e-\boldsymbol{R})\, d^3\boldsymbol{x}_1\cdots \\
&= E_0 + \frac{\hbar}{e}\int d^3\boldsymbol{R}\,\nabla\theta(\boldsymbol{R})\cdot\boldsymbol{j}_0(\boldsymbol{R}) + \frac{\hbar^2}{2m}\int d^3\boldsymbol{R}\,|\nabla\theta(\boldsymbol{R})|^2\mathscr{N}(\boldsymbol{R})
\end{aligned} \tag{10.63}$$

となる．一方基底状態に対する電流は $\boldsymbol{j}_0(\boldsymbol{R})=\boldsymbol{0}$ なので，$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{R})$ を速度と解釈したことから期待されるとおり，

$$E = E_0 + \int d^3\boldsymbol{R}\left(\frac{1}{2}mv^2\right)\mathscr{N}(\boldsymbol{R}) \tag{10.64}$$

となる．

10.10 電流と磁場

式 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) = -\Lambda \boldsymbol{A}'(\boldsymbol{r})$ において，$\boldsymbol{A}'(\boldsymbol{r})$ は，位置 $\boldsymbol{r}$ のまわりのある範囲での平均である．つまり,「広がった」$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ のようなものを用いる必要がある．この広がりは，電子のペアのサイズの結果とみなすことができ，BCS 理論からこの広がりを計算できる．

経験的に，

$$\boldsymbol{A}'(\boldsymbol{r}) = C \int \frac{\left[\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}')e^{-|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|/\xi_0} \cdot (\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right](\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^4}\, d^3\boldsymbol{r}' \tag{10.65}$$

と表され，ここで C は（$\boldsymbol{A}$ が定数のとき，$\boldsymbol{A}' = \boldsymbol{A}$ を与えるような）しかるべき規格化因子である[19]．式 (10.65) がたたみこみの形をしていることに注意しよう．

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j}(\boldsymbol{q}) &= \int \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\, d^3\boldsymbol{r}, \quad \boldsymbol{A}(\boldsymbol{q}) = \int \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\, d^3\boldsymbol{r}, \\ \boldsymbol{K}(\boldsymbol{q}) &= \int \boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\, d^3\boldsymbol{r}, \quad \boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}) = \frac{Ce^{-r/\xi_0}\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}}{r^4}\end{aligned} \tag{10.66}$$

と書くと，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{A}(\boldsymbol{q}) \cdot \boldsymbol{K}(\boldsymbol{q}) \tag{10.67}$$

である．

以下では，$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{q})$ に平行な $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{q})$ の成分を求めよう．

$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ が z 軸方向を向いているとし，その大きさを $A_0 e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x}}$ とする．ここで，$\boldsymbol{q}$ は $\boldsymbol{A}$ に垂直である（$\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0$ を満たすゲージを用いている）．このとき，

$$A_z(\boldsymbol{q}') = \int A_z(\boldsymbol{x})e^{-i\boldsymbol{q}'\cdot\boldsymbol{x}}\, d^3\boldsymbol{x} = A_0\delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'}$$

となる．ここでは，単位体積あたりで全て規格化されている．

---

19 ［訳注］ピパード (Pippard) により提案された．ξ_0 は（ピパードの）コヒーレンス長と呼ばれ，電子のペア（クーパー対）の空間的な広がりの尺度を与える．BCS 理論では，絶対零度で $\xi_0 = \hbar v_F/\pi\Delta(0) = 0.18 \times \hbar v_F/kT_c$ となる．v_F はフェルミ速度である．不確定性関係 $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ と，超伝導に寄与している状態がフェルミ準位近傍の $\Delta(0)$ の範囲であることに気づけば，$\xi_0 \sim \hbar/2\Delta p \sim \hbar v_F/2\Delta(0)$ 程度と分かる．なお，電子の有限の平均自由行程 l を考慮する場合は，ξ_0^{-1} を $\xi_0^{-1} + l^{-1}$ でおきかえる．いずれにおいても規格化因子は $C = 3/4\pi\xi_0$ で与えられる．

10.1 節において，波動関数が「硬い」場合は，$\boldsymbol{j}_D = -\Lambda \boldsymbol{A}$ であることを示した．波動関数が硬くないかぎりでは，常磁性電流からの寄与である

$$\boldsymbol{j} = -\frac{\hbar e}{2im}\left[\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi)^* \psi\right]$$

があり，全 (total) 電流は，

$$\boldsymbol{j}_{\text{total}} = \boldsymbol{j} + \boldsymbol{j}_D$$

となる．$\hbar = 1$ とする．(第 2 量子化のとき，すでに行ったが）ψ を場の演算子と考えると，$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})$ に対する演算子が得られる[20]．しかし，ここでは少し違うアプローチを用いよう．

1 粒子の場合，$\boldsymbol{j}_1(\boldsymbol{r})$ に対する演算子は，

$$\boldsymbol{j}_1(\boldsymbol{r}) = -\frac{e}{2m}\left[\boldsymbol{P}_1 \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1) + \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1)\boldsymbol{P}_1\right]$$

である．ここで，$\boldsymbol{r}_1$ は位置演算子で，$\boldsymbol{r}$ はベクトル（3 個の数の組）である．このとき，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j}_1(\boldsymbol{q}) &= \int \langle \boldsymbol{j}_1(\boldsymbol{r})\rangle\, e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\, d^3\boldsymbol{r} = \int \langle \psi|\boldsymbol{j}_1(\boldsymbol{r})|\psi\rangle e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\, d^3\boldsymbol{r} \\ &= -\frac{e}{2m}\iint d^3\boldsymbol{r}_1\, d^3\boldsymbol{r}\, \psi^*(\boldsymbol{r}_1)\left[\frac{1}{i}\nabla_1 \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1)\right. \\ &\qquad \left. + \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1)\frac{1}{i}\nabla_1\right]\psi(\boldsymbol{r}_1) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\end{aligned}$$

であり，いくらか計算を進めると，

$$\boldsymbol{j}_1(\boldsymbol{q}) = -\frac{e}{2m}\langle \psi|\boldsymbol{P}_1 e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_1} + e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_1}\boldsymbol{P}_1|\psi\rangle$$

となることが分かる．全ての粒子について和をとり，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{q}) = \sum_l \boldsymbol{j}_l(\boldsymbol{q}) = -\frac{e}{2m}\langle \psi|\sum_l \left[\boldsymbol{P}_l e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_l} + e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_l}\boldsymbol{P}_l\right]|\psi\rangle \tag{10.68a}$$

を得る．例えば，$\sum_l e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_l}\boldsymbol{P}_l$ は全ての粒子に作用する演算子を表しており，$e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{P}$ が 1 粒子に作用する演算子である（$\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{P}$ は演算子）．

$$e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} = \int d^3\boldsymbol{x}\, e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x}}|\boldsymbol{x}\rangle\langle \boldsymbol{x}|,$$

---

[20]［訳注］6.11 節の式 (6.224) 参照．

$$\boldsymbol{P} = \int \frac{d^3\boldsymbol{P}}{(2\pi)^3} \boldsymbol{P}|\boldsymbol{P}\rangle\langle\boldsymbol{P}|$$

を用いて，容易に，

$$e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{P} = \sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{k}|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}\rangle\langle\boldsymbol{k}|$$

示すことができる．6.8 節において，任意の粒子数に対応する演算子の求め方を学んだ．結果は，

$$\sum_l e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_l}\boldsymbol{P}_l = \sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{k} a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}$$

であり，同様に，

$$\sum_l \boldsymbol{P}_l e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_l} = \sum_{\boldsymbol{k}} (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}) a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}$$

である．したがって，式 (10.68a) は，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{q}) = -\frac{e}{2m}\langle\psi|\sum_{\boldsymbol{k}}(2\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}a_{\boldsymbol{k}}|\psi\rangle \tag{10.68b}$$

となり，$\boldsymbol{q}$ は z 軸（すなわち $\boldsymbol{A}$）に垂直なので，

$$j_z(\boldsymbol{q}) = -\frac{e}{m}\langle\psi|\sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}a_{\boldsymbol{k}}|\psi\rangle \tag{10.69}$$

となる．波動関数 $|\psi\rangle$ は摂動論により容易に求めることができる．

外場がないときの超伝導体に対するハミルトニアンにおける

$$\sum_l \frac{P_l^2}{2m}$$

の項は，

$$\frac{1}{2m}\sum_l \left(\boldsymbol{P}_l + \frac{e\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_l)}{c}\right)^2$$

におきかえられる．$\nabla\cdot\boldsymbol{A} = 0$ を用い，$\boldsymbol{A}$ の 2 次の項を無視すると，ハミルトニアンは，

$$H' = \frac{e}{mc}\sum_l \boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_l)\cdot\boldsymbol{P}_l = \frac{e}{mc}\sum_l A_0 e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x}_l} P_{l_z} \to \frac{eA_0}{mc}\sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}} \tag{10.70}$$

だけ修正されることが分かる．波動関数は，

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_n \lambda_n |\psi_n\rangle$$

で与えられ，

$$\lambda_n = \frac{\langle n|H'|0\rangle}{E_0 - E_n} = -\frac{eA_0}{mc}\frac{\langle n|\sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}|0\rangle}{E_n - E_0} \tag{10.71}$$

である．ここで，$|\psi_n\rangle$ の代わりに $|n\rangle$ と書いた．$|\psi_0\rangle$ は 10.4 節，10.5 節で説明した基底状態の波動関数である．式 (10.71) と (10.69) をまとめると，

$$j_z(\boldsymbol{q}) \approx -\frac{e}{m}\left[\langle 0|\sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}|0\rangle + \sum_n \lambda_n^* \langle n|\sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}|0\rangle \right.$$
$$\left. + \sum_n \lambda_n \langle 0|\sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}|n\rangle\right]$$

を得る．上の結果の第3項を計算しよう．前の2項がゼロになることは容易に分かるはずである．

$$\langle 0|\sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}|n\rangle = \langle n|\left(\sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}\right)^\dagger|0\rangle^*$$

において，$k_z + q_z = k_z$ より，

$$\left(\sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}\right)^\dagger = \sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} = \sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}}$$

となり，これから，$\boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}'$ とおけば，

$$j_z(\boldsymbol{q}) = \frac{e^2 A_0}{m^2 c}\sum_n \frac{\left|\langle n|\sum_{\boldsymbol{k}} k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}'} a_{\boldsymbol{k}}|0\rangle\right|^2}{E_n - E_0} \tag{10.72}$$

を得る．基底状態の波動関数は，

$$|\psi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle = U_{\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{k}\uparrow, -\boldsymbol{k}\downarrow\rangle + V_{\boldsymbol{k}}|0,0\rangle$$

のような項の積である．$k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow} a_{\boldsymbol{k}\uparrow}$ は $|\psi_{\boldsymbol{k}}(0)\rangle|\psi_{\boldsymbol{k}'}(0)\rangle$ に作用して，$k_z U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}'} \cdot |0, -\boldsymbol{k}\downarrow\rangle|\boldsymbol{k}'\uparrow, 0\rangle$ を与える．つまり，$k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow} a_{\boldsymbol{k}\uparrow}$ は，振幅 $k_z U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}'}$ で状態

$\boldsymbol{k}\uparrow,\quad -\boldsymbol{k}\downarrow$	$\boldsymbol{k}'\uparrow,\quad -\boldsymbol{k}'\downarrow$
占有	非占有

を状態

$$\begin{array}{cc} -\boldsymbol{k}\downarrow,\ \ \boldsymbol{k}'\uparrow & \boldsymbol{k}\uparrow,\ \ -\boldsymbol{k}'\downarrow \\ \text{占有} & \text{非占有} \end{array}$$

に移す．演算子 $-k_z a^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow} a_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}$ によっても同様な終状態が得られる．この演算子は，$k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow} a_{\boldsymbol{k}\uparrow}$ を使ったときと同様に，

$$\begin{array}{cc} \boldsymbol{k}\uparrow,\ \ -\boldsymbol{k}\downarrow & \boldsymbol{k}'\uparrow,\ \ -\boldsymbol{k}'\downarrow \\ \text{非占有} & \text{占有} \end{array}$$

を同じ状態に移すが，その振幅は $-k_z U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}}$ である．したがって，

$$\begin{aligned} j_z(\boldsymbol{q}) &= \frac{e^2 A_0}{m^2 c} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\left|\langle \boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}' | \left(k_z a^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow} a_{\boldsymbol{k}\uparrow} - k_z a^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow} a_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} \right) |0\rangle \right|^2}{E_{\boldsymbol{k}} + E_{\boldsymbol{k}'}} \\ &= \frac{e^2 A_0}{m^2 c} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{k_z^2 \left(U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}'} - V_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}'} \right)^2}{E_{\boldsymbol{k}} + E_{\boldsymbol{k}'}} \end{aligned} \tag{10.73}$$

となる．

上の導出過程は厳密さに欠く．例えば，符号のあいまいさについて検算がなされているとはいいがたい．符号が正しいかどうかなどについては読者自身で計算を行い，チェックしてほしい．例えば，$|\boldsymbol{k}\uparrow, -\boldsymbol{k}\downarrow\rangle$ が，$a^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow} a^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}|0,0\rangle$ なのか，$a^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow} a^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}|0,0\rangle$ なのかを矛盾なく決めておくことが大切である．以降の計算手順は簡単である．

$$\left(U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}'} - V_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}'} \right)^2 = U_{\boldsymbol{k}}^2 V_{\boldsymbol{k}'}^2 + V_{\boldsymbol{k}}^2 U_{\boldsymbol{k}'}^2 - 2 U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'}$$

であり，式 (10.26), (10.28) より，右辺は，

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}} \Delta_{\boldsymbol{k}'} + \varepsilon_{\boldsymbol{k}} \varepsilon_{\boldsymbol{k}'}}{E_{\boldsymbol{k}} E_{\boldsymbol{k}'}} \right)$$

となり，式 (10.73) は（$j_z(\boldsymbol{q}) = K_{zz}(\boldsymbol{q}) A_z(\boldsymbol{q})$ より），$E_{\boldsymbol{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2 + \Delta_{\boldsymbol{k}}^2}$（式 (10.24)）を用いて，

$$K_{zz}(\boldsymbol{q}) = \frac{e^2}{2m^2 c} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{k_z^2}{E_{\boldsymbol{k}} + E_{\boldsymbol{k}'}} \left(1 - \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}} \Delta_{\boldsymbol{k}'} + \varepsilon_{\boldsymbol{k}} \varepsilon_{\boldsymbol{k}'}}{E_{\boldsymbol{k}} E_{\boldsymbol{k}'}} \right)$$

となる．

表 10.1

電流が存在しないとき	電流が存在するとき
$\varepsilon_{\boldsymbol{k}} s_{\boldsymbol{k}}(0) = 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}}^2$	$(\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} + \varepsilon_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}) U_{\boldsymbol{k}}^2$
$\varepsilon_{\boldsymbol{k}} s_{\boldsymbol{k}}(1) = 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}}^2$	$(\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} + \varepsilon_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}) V_{\boldsymbol{k}}^2$
$\varepsilon_{\boldsymbol{k}} s_{\boldsymbol{k}}(2) = \varepsilon_{\boldsymbol{k}}$	$\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}$
$\varepsilon_{\boldsymbol{k}} s_{\boldsymbol{k}}(3) = \varepsilon_{\boldsymbol{k}}$	$\varepsilon_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}$
$P_{\boldsymbol{k}}(0) = (1 - f_{\boldsymbol{k}})(1 - f_{-\boldsymbol{k}})$ $= (1 - f_{\boldsymbol{k}})^2$	$(1 - f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})(1 - f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})$： $(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})$ も $(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})$ も励起 されていない確率
$P_{\boldsymbol{k}}(1) = f_{\boldsymbol{k}}^2$	$f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}$
$P_{\boldsymbol{k}}(2) = f_{\boldsymbol{k}}(1 - f_{\boldsymbol{k}})$	$f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}(1 - f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})$： $(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})$ が占有（励起）されていて， $(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})$ が占有されていない確率
$P_{\boldsymbol{k}}(3) = f_{\boldsymbol{k}}(1 - f_{\boldsymbol{k}})$	$f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}(1 - f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})$

バーディーン，クーパー，シュリーファーは，有限温度の場合に $\boldsymbol{K}(\boldsymbol{q})$ の任意の成分を求めている．またこの結果は，絶対零度のとき，(単に BCS 理論から求められるコヒーレンス長 $\xi_0 = 0.18 \times \hbar v_F / kT_c$ を用いる代わりに）係数 0.18 を 0.15–0.27 の範囲で変化させることで，経験式 (10.65) でよく近似できることを，彼らは示した．ここで行った（バーディーン，クーパー，シュリーファーによる）近似を考えれば，理論による結論は非常によい．

10.11　有限温度における電流

電流が存在するときの超伝導体のエネルギーを有限温度で計算するためには，式 (10.36) と (10.37) を表 10.1 に示すように修正する必要がある．
エネルギーは，

$$E = \sum_{\boldsymbol{k}} (1 - f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})(1 - f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})(\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} + \varepsilon_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}) U_{\boldsymbol{k}}^2$$
$$+ \sum_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} (\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} + \varepsilon_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}) V_{\boldsymbol{k}}^2$$

$$
\begin{aligned}
&+\sum_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}(1-f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}+\sum_{\boldsymbol{k}} f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}(1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})\varepsilon_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}\\
&+\sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}^{(\boldsymbol{Q})} U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'}\left[(1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})(1-f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}\right]\\
&\qquad\times\left[(1-f_{\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{Q}})(1-f_{-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{Q}})-f_{\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{Q}} f_{-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{Q}}\right]\\
=&\sum_{\boldsymbol{k}}\left[(\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}+\varepsilon_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})U_{\boldsymbol{k}}^2(1-2f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})+2\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}\right]\\
&+\sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}^{(\boldsymbol{Q})} U_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'}(1-2f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})(1-2f_{\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{Q}})
\end{aligned}
\tag{10.74}
$$

となる．ここで，$U_{\boldsymbol{k}}=U_{-\boldsymbol{k}}$, $V_{\boldsymbol{k}}=V_{-\boldsymbol{k}}$, $V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}=V_{-\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}=V_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'}$ を用いた．

これまでのところ，$f_{\boldsymbol{k}}$ も $U_{\boldsymbol{k}}$ も何であるか分かっていない．先のように，$F=E-TS$ を最小化しなければならない．ここで，

$$
\begin{aligned}
TS&=-\beta^{-1}\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{n} P_{\boldsymbol{k}}(n)\log P_{\boldsymbol{k}}(n)\\
&=-\beta^{-1}\sum_{\boldsymbol{k}}\left[f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}\log f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}+f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}\log f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}\right.\\
&\qquad\left.+(1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})\log(1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})+(1-f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})\log(1-f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})\right]\\
&=-2\beta^{-1}\sum_{\boldsymbol{k}}\left[f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}\log f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}+(1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})\log(1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})\right]
\end{aligned}
\tag{10.75}
$$

である． $U_{\boldsymbol{k}}$ に関して変分をとり，

$$
\Delta_{\boldsymbol{k}}=-\sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}^{(\boldsymbol{Q})} U_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}'}(1-2f_{\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{Q}})
\tag{10.76}
$$

とすると，式 (10.20) に似た式を得る．実際，Q^2 のオーダーの誤差を無視すれば，厳密に式 (10.20) と一致し，式 (10.20) から (10.28) までの全てがここでも成り立つ．より一般的には，$\varepsilon(\boldsymbol{k})=\frac{1}{2}(\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}+\varepsilon_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})$ と定義し，$\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ を $\varepsilon(\boldsymbol{k})$ でおきかえれば，(10.20) から (10.28) までの式が成り立つ．

次に $f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}$ に関して変分をとると，結果は，

$$
\begin{aligned}
0&=-2\varepsilon(\boldsymbol{k})U_{\boldsymbol{k}}^2+\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}+2\Delta_{\boldsymbol{k}}U_{\boldsymbol{k}}V_{\boldsymbol{k}}+\beta^{-1}\log\frac{f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}}{1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}}\\
&=\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}-\varepsilon(\boldsymbol{k})+E_{\boldsymbol{k}}+\beta^{-1}\log\frac{f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}}{1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}}
\end{aligned}
$$

$$= \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}}{m} + E_{\boldsymbol{k}} + \beta^{-1}\log\frac{f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}}{1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}} \tag{10.77}$$

となり，これから，

$$f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} = \frac{1}{\exp\{\beta[E_{\boldsymbol{k}} + \hbar^2(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}/m)]\}+1} \tag{10.78}$$

と求められる．

式 (10.78) は，速度 $\boldsymbol{v} = \hbar\boldsymbol{Q}/m$ のガリレイ変換から予想されるものである．また電流は速度と全電子密度の積になると予想するかもしれないが，この場合は，実は正しくなく，実際の電流はこれより小さい．というのは，励起のエネルギー（の $\boldsymbol{v}$ 依存性）によって，励起電子は電流に逆らって動く傾向が生ずるからである．

上で説明した効果を「バック・フロー」と混同してはいけない[21]．これは，以下のように生ずる効果である．超伝導体中の励起電子の波束の問題を考えよう．そのような波束は，エネルギーと局在化した電流を求めるのに用いられる近似的な波動関数で記述することができる．しかし，最初に用いた近似的な波動関数は電流を保存していなかった．より改良された試行関数は（これはエネルギーをそれほど改善しないが），確かに電流は保存する．「バック・フロー」は，波動関数の補正から生ずる余分な電流である．

ここで，超伝導体中における均一な電流に対して採用した波動関数から得られる電流がどれくらいかを考えてみよう．運動量 P は，(電流)$\times m/(-e)$ より，

$$\begin{aligned}
P &= \sum_i (\text{状態 } i \text{ を占める確率}) \times (\text{状態 } i \text{ の運動量}) \\
&= \sum_{\boldsymbol{k}}\sum_n P_{\boldsymbol{k}}(n) \times (\text{運動量の期待値への，状態 } \pm\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q} \text{ の寄与}) \\
&= \sum_{\boldsymbol{k}} (1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})(1-f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}) U_{\boldsymbol{k}}^2 [(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}) + (-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})] \\
&\quad + \sum_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}(1-f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}) + \sum_{\boldsymbol{k}} f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}(1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}) \\
&\quad + \sum_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}} V_{\boldsymbol{k}}^2 [(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}) + (-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q})]
\end{aligned}$$

21　[訳注] ここでの議論が分かりにくいと思う読者は，11.5 節が参考になる．

$$= Q\sum_{\boldsymbol{k}}\left[2U_{\boldsymbol{k}}^2(1-2f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})+2f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}\right]+\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{k}(f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}-f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}) \tag{10.79}$$

となる．

$\boldsymbol{Q}$ がかかっている項は，

$$\boldsymbol{Q}\sum_{\boldsymbol{k}}2U_{\boldsymbol{k}}^2+\boldsymbol{Q}\sum_{\boldsymbol{k}}(1-2U_{\boldsymbol{k}}^2)(2f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})=\mathscr{N}\boldsymbol{Q}+2\boldsymbol{Q}\sum_{\boldsymbol{k}}f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}\frac{\varepsilon(\boldsymbol{k})}{E_{\boldsymbol{k}}}$$

と書ける（式 (10.25)）．

$\sum_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}\varepsilon(\boldsymbol{k})/E_{\boldsymbol{k}}$ はおおまかにはゼロである．その理由を見るために，$f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}$ と $\varepsilon(\boldsymbol{k})/E_{\boldsymbol{k}}$ をエネルギー ε の関数とみなそう（図 10.23）．$f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}$ はフェルミ・エネルギーに関しておおまかに対称であり，$\varepsilon(\boldsymbol{k})/E_{\boldsymbol{k}}$ はおおまかに反対称である．それらの積はおおまかに反対称なので積分はゼロになる．

$\boldsymbol{Q}$ がかかっている項はしたがって $\mathscr{N}\boldsymbol{Q}$ である．電流の他の項は，

$$\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{k}(f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}-f_{-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}})=\sum_{\boldsymbol{k}}2\boldsymbol{k}f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}$$
$$=2\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\frac{\boldsymbol{k}}{\exp\{\beta[E_{\boldsymbol{k}}+(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}/m)]\}+1}$$

となる．$\boldsymbol{Q}$ の 1 次までで，この項の被積分関数は，

$$\frac{\boldsymbol{k}}{\exp\{\beta[E_{\boldsymbol{k}}+(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}/m)]\}+1}\approx\frac{\boldsymbol{k}}{e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}+1}-\frac{\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}/m)\beta e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}}{(e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}+1)^2}$$

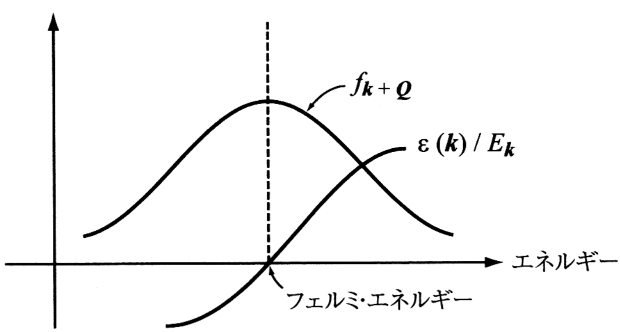


図 10.23 関数 $f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}$ と $\varepsilon(\boldsymbol{k})/E_{\boldsymbol{k}}$.

となる．積分へは，被積分関数の第 2 項だけが寄与し，それは対称性から，

$$-2\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\frac{\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}/m)\beta e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}}{(e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}+1)^2}=-\frac{2\beta\boldsymbol{Q}}{3m}\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\frac{k^2e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}}{(e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}+1)^2}$$

である．まとめると，式 (10.79) から，

$$\boldsymbol{j}=-\mathcal{N}_se\boldsymbol{v}$$

が導かれることが分かる．ここで $\mathcal{N}_s$ は，超伝導電子の有効密度 $\mathcal{N}-\mathcal{N}_n$ であり，

$$\begin{aligned}\mathcal{N}&=2\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}U_{\boldsymbol{k}}^2=(\text{電子数密度}),\\ \mathcal{N}_n&=\frac{2\beta}{3m}\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\frac{k^2e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}}{(e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}+1)^2},\\ \boldsymbol{v}&=\frac{\boldsymbol{Q}}{m}\end{aligned}\tag{10.80}$$

である．

温度が絶対零度に近づくにつれて，β は無限大に近づくので，$\mathcal{N}_n$ はゼロに，$\mathcal{N}_s$ は $\mathcal{N}$ に近づく．$\mathcal{N}_n$ は励起から生ずるので，常伝導（非超伝導）電子の数密度であると考えられる．

$\mathcal{N}_n$ の振る舞いがどのようなものかを考えるために，いくつかの近似をしてみよう．$\mathcal{N}_n$ の被積分関数は，$\boldsymbol{k}$ 空間におけるフェルミ面近傍においてのみ顕著であるとする．この仮定は，図 10.23 に示したように，フェルミ面近傍においてのみ $f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}}$ が寄与するという仮定に基づいている．このとき，k^2 を k_F^2 でおきかえ，

$$\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\to\int_{-\infty}^{\infty}M(0)\,d\varepsilon$$

とすることができる．ここで，$M(0)$ は $\varepsilon=0$ における状態密度である．

$$M(\varepsilon)\,d\varepsilon=\frac{4\pi k^2\,dk}{(2\pi)^3}=\frac{4\pi km}{(2\pi)^3}\frac{k\,dk}{m}=\frac{4\pi km}{(2\pi)^3}\,d\varepsilon$$

より，

$$M(0)=\frac{4\pi k_Fm}{(2\pi)^3}$$

であり，また，

$$\mathscr{N} = 2 \times \frac{4}{3}\frac{\pi k_F^3}{(2\pi)^3}$$

である．因子の 2 はスピンによる．

これらを全て合わせると，

$$\begin{aligned}\mathscr{N}_n &\approx \beta \mathscr{N} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \, \frac{e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}}{(e^{\beta E_{\boldsymbol{k}}}+1)^2} \\ &= \mathscr{N} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \beta\Delta \frac{e^{\beta\Delta\sqrt{1+x^2}}}{(e^{\beta\Delta\sqrt{1+x^2}}+1)^2} = \mathscr{N} y(\beta\Delta) \end{aligned} \tag{10.81}$$

を与える．ここで y は，

$$y(z) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{z e^{z\sqrt{1+x^2}}}{(e^{z\sqrt{1+x^2}}+1)^2} \, dx$$

で定義される関数である．

絶対零度では $y=0$ であることがすでに分かっている．臨界温度では $\Delta=0$, $E_{\boldsymbol{k}}=\varepsilon$, $y=1$ である．つまり，臨界温度では $\mathscr{N}_s=0$ で，超伝導電流は存在しない．$\mathscr{N}_s$ の温度依存性は，定性的には図 10.24 のように与えられる．

以上の導出はそれほど困難なく一般化できる．単に F を最小化する代わりに，運動量の期待値を固定した条件の下で F を最小化するとしよう．そうすると，この場合は安定状態は得られず，代わりに，(拘束条件を取り除くと) 安定状態に崩壊するような状態を得る．手順のアウトラインは以下のとおり

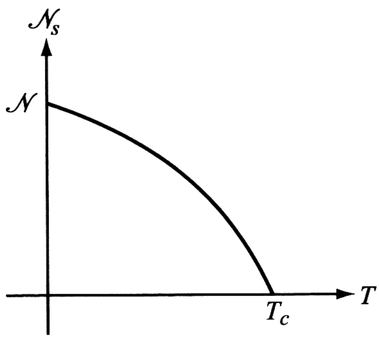


図 10.24　超伝導電子の数密度 $\mathscr{N}_s$ の温度依存性.

である．

F を最小化する前に，ここでは，$F + \boldsymbol{V}_n \cdot \langle \boldsymbol{P} \rangle$ を最小化する．$\boldsymbol{V}_n$ の各成分は，速度と同じ単位を持つラグランジュの未定乗数である．計算の最初に $\langle \boldsymbol{P} \rangle$ の値を固定し，最後に $\langle \boldsymbol{P} \rangle$ が正確な値になるように $\boldsymbol{V}_n$ を調整する．その結果は，$\boldsymbol{V} = \boldsymbol{Q}/m$ として，

$$\boldsymbol{j} = -\mathscr{N} e\boldsymbol{V} + \frac{2e}{m}\int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\frac{\boldsymbol{k}}{\exp\{\beta[E_{\boldsymbol{k}} + \boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{V} - \boldsymbol{V}_n)]\} + 1}$$

となる．この式の積分はすでに求めており[22]，容易に，

$$\boldsymbol{j} = -\mathscr{N} e\boldsymbol{V} + \mathscr{N}_n e(\boldsymbol{V} - \boldsymbol{V}_n) = -\mathscr{N}_s e\boldsymbol{V} - \mathscr{N}_n e\boldsymbol{V}_n \tag{10.82}$$

であることが分かる．同じ考え方で得られるもう 1 つの結果は，エントロピーが一定の下で，エネルギーが

$$E = \frac{1}{2}\mathscr{N}_s mV^2 + \frac{1}{2}\mathscr{N}_n mV_n^2 \tag{10.83}$$

となることである．$\boldsymbol{V}_n$ が超伝導体における波束の速度であることを，(多少難しいが) 示すことができる．

式 (10.82), (10.83) は，やや厳密ではないが，以下の記述にまとめることができる．

超伝導体には 2 種類のタイプの電子が存在する．1 つは常伝導電子で，抵抗により減衰する電流の原因となる．もう 1 つは超伝導電子で，常伝導電子に起因する電流を「ショート」させる．

この記述は誤解をまねく．というのは，$\mathscr{N}_s$ と $\mathscr{N}_n$ は，実際には電子数ではないからである．$\mathscr{N}_n\boldsymbol{V}$ はある積分で定義されており，$\mathscr{N}_s$ は，$\mathscr{N} - \mathscr{N}_n$ で与えられる．同じように，液体ヘリウムも 2 流体モデルで考えることができる．この場合も，それほど真剣に受け止めてはいけないが，慎重に用いれば満足のいくモデルである．

---

[22] ［訳注］373 ページ．

10.12 もう1つの観点

シュレーディンガー方程式は，変分原理

$$\delta \int \mathscr{L}\, d^3\boldsymbol{x}\, dt = 0 \tag{10.84}$$

から求められる．ここでラグランジアン密度は，

$$\begin{aligned}\mathscr{L}(\psi, \psi^*, \nabla\psi, \nabla\psi^*, \dot{\psi}, \dot{\psi}^*) \\ = \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q\boldsymbol{A}}{c}\right)\psi\right]^* \cdot \left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q\boldsymbol{A}}{c}\right)\psi\right] + qV\psi^*\psi + \frac{\hbar}{i}\psi^*\dot{\psi}\end{aligned} \tag{10.85}$$

である．$\int \mathscr{L}\, d^3\boldsymbol{x}\, dt$ が極値を持つような ψ, ψ^* を求めることは，式

$$\left.\begin{aligned}\delta\mathscr{L}/\delta\psi = 0 \\ \delta\mathscr{L}/\delta\psi^* = 0\end{aligned}\right\} \tag{10.86}$$

を解くことと等価である．ここで例えば，

$$\frac{\delta\mathscr{L}}{\delta\psi} = \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\psi} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{\psi}} - \sum_{j=1}^{3}\frac{d}{dx_j}\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial(\partial\psi/\partial x_j)} \tag{10.87}$$

である．式 (10.87), (10.86) を用いれば，シュレーディンガー方程式とその複素共役を得る．

$\psi = \sqrt{\rho}\, e^{i\theta}$ と書くと，$\mathscr{L}$ を ρ, θ とそれらの微分の関数とみなすことができて，

$$\begin{aligned}\frac{\delta\mathscr{L}}{\delta\rho} &= \frac{\delta\mathscr{L}}{\delta\psi}\frac{\partial\psi}{\partial\rho} + \frac{\delta\mathscr{L}}{\delta\psi^*}\frac{\partial\psi^*}{\partial\rho} = 0, \\ \frac{\delta\mathscr{L}}{\delta\theta} &= 0\end{aligned} \tag{10.88}$$

である．ρ, θ を用いると，

$$\mathscr{L} = \frac{1}{2m}\rho\left(\hbar\nabla\theta - \frac{q\boldsymbol{A}}{c}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m}(\nabla\sqrt{\rho})\cdot(\nabla\sqrt{\rho}) + qV\rho + \hbar\rho\dot{\theta} + \frac{\hbar}{2i}\dot{\rho}$$

となり，

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{2}mv^2 + qV + U = -\hbar\dot{\theta} \\ \nabla \cdot \rho\boldsymbol{v} + \dot{\rho} = 0\end{aligned}\right\} \tag{10.89}$$

が得られる．ここで，

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{m}\left(\hbar\nabla\theta - \frac{q\boldsymbol{A}}{c}\right), \qquad U = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\sqrt{\rho}}\nabla^2\sqrt{\rho} \tag{10.90}$$

である．また，

$$\boldsymbol{j} = \frac{1}{2m}\left\{\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q\boldsymbol{A}}{c}\right)\psi + \left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q\boldsymbol{A}}{c}\right)\psi\right]^*\psi\right\} = \rho\boldsymbol{v}$$

は，電流ではなく確率の流れの密度である．

ここまで述べてきた全てを，どのように超伝導に適用できるのだろうか？超伝導体では，基底状態における電子は，逆のスピンを持つ電子とペアになる．最低エネルギーを持つようなペアの線形結合は，1 個の粒子とみなすことができる．スピンがゼロなので「粒子」はボース統計に従い，超伝導体の基底状態は，同じ状態を占める巨大な数の「粒子」からなる．ψ が規格化されている場合，式 (10.89) の ρ は，1 個の「粒子」の運動を記述している．しかし,「粒子」はボース粒子なので，任意の数の粒子が同じ状態を占めることができ，ρ は数密度にもなりうる．

$q = -2e$ で m は電子の有効質量の 2 倍であることに注意しよう．また ρ が数密度の場合は，ρ が対象となる物質に固有の値（これを仮に ρ_s とする）からそれほどずれないように，$\mathscr{L}$ を修正しなければならないことにも注意しよう．そのためには，$\mathscr{L}$ に，

$$\frac{\alpha}{2}(\rho - \rho_s)^2$$

のような項をつけ加える必要がある．α は静電気学からは得られない．というのは，静電気学ではただ，$\mathscr{N}_s = \rho$ として，$\mathscr{N}_s + \mathscr{N}_n =$ (一定) という要請があるのみだからである．ここではこれ以上 α について議論しない．

式 (10.89) は，式

$$\left.\begin{aligned} \nabla\cdot\boldsymbol{j}+\frac{\partial\rho}{\partial t}&=0\\ m\left[\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}\right]&=q\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\right)+\nabla U \end{aligned}\right\}\tag{10.91}$$

でおきかえられる．ここで，

$$\boldsymbol{E}=-\nabla V-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t},\qquad \boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$$

である．式 (10.91) は単に流体力学の方程式であり，最初の式は流体保存の式，2 番目の式は U を圧力と解釈した場合の $\boldsymbol{F}=m\boldsymbol{a}$ である．$\mathscr{L}$ における $\alpha(\rho-\rho_s)^2/2$ の項のために，U はもはや式 (10.90) で与えられるものではない．マクスウェル (Maxwell) 方程式が，同じ状態にある多数の光子の運動を記述するように，式 (10.91) は同じ状態にある多数の超伝導「粒子」に対する巨視的な方程式である．

式 (10.90) より，$m\boldsymbol{v}+q\boldsymbol{A}/c=\hbar\nabla\theta$ は勾配の形をしているので，その回転 (curl) はゼロである．$\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$ がゼロなら $\nabla\times\boldsymbol{v}=\boldsymbol{0}$ であり，渦なしの流れとなる．式 (10.90) より，

$$\hbar(\theta_2-\theta_1)=\int_1^2\left(m\boldsymbol{v}+\frac{q\boldsymbol{A}}{c}\right)\cdot d\boldsymbol{s}$$

であり，点 1 と点 2 が等しいときは，

$$\begin{aligned} \hbar(2\pi n)&=\oint\left(m\boldsymbol{v}+\frac{q\boldsymbol{A}}{c}\right)\cdot d\boldsymbol{s}=\frac{q}{c}\oint\left(\frac{mc\boldsymbol{v}}{q}+\boldsymbol{A}\right)\cdot d\boldsymbol{s}\\ &=\frac{q}{c}\oint(\Lambda'\boldsymbol{j}+\boldsymbol{A})\cdot d\boldsymbol{s} \end{aligned}$$

を得る．ここで n は整数，$\Lambda'=mc/q\rho_s=-2m_ec/2e\rho_s$ であり，

$$\oint(\Lambda'\boldsymbol{j}+\boldsymbol{A})\cdot d\boldsymbol{s}=-\frac{2\pi\hbar c}{2e}n\approx-(2.07\times10^{-7}\mathrm{gauss\,cm^2})\,n\tag{10.92}$$

となる[23]．今後 n を $-n$ でおきかえる．

単連結の（すなわち穴のない）超伝導体の場合は，$\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{A}$ はいたるところ連続なので $n=0$ であり，これから $\boldsymbol{A}=-\Lambda'\boldsymbol{j}$ が得られる[24]．一方，超伝導

23 ［訳注］$\Phi_0=\frac{2\pi\hbar c}{2e}=\frac{hc}{2e}\approx2.07\times10^{-7}\mathrm{gauss\,cm^2}$ を磁束量子と呼ぶ

24 ［原注］この式は式 (10.2) と同じである．式 (10.2) の $\boldsymbol{j}$ は電荷の流れであって，いまの場合のように確率の流れの密度ではないことに注意しよう．

体がリングの形状をしているとすると，磁場はリングの内部にそれほど深く侵入しないので（10.1 節），リングの内部深くには電流は存在しない．十分太いリングの中央付近の積分路に対しては，

$$2.07\times 10^{-7}n=\oint(\Lambda'\boldsymbol{j}+\boldsymbol{A})\cdot d\boldsymbol{s}=\oint\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{s}=\iint\boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{S} \tag{10.93}$$

となる．式 (10.93) はリングの穴を貫く磁束が量子化されることを予測しており，この予測は実験で確かめられる．さらに，もし仮に q が $-2e$ ではなく $-e$ だとするなら，n の係数は，実験で得られる値の 2 倍になるであろう．

この節で導入した観点には，他にいくつかの，非常に興味深い応用がある．2 つの同じ超伝導体で絶縁体をはさんだ場合を考えよう（図 10.25）[25]．

Δx が十分大きいとき，2 つの超伝導体は互いに影響せず，

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_1=E_1\psi_1,$$
$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_2=E_2\psi_2$$

である．絶縁体を介した 2 つの超伝導体の接合部に電圧がかかっている場合は，E_1 と E_2 は異なっていてよい．Δx が非常に小さい場合は，トンネル効

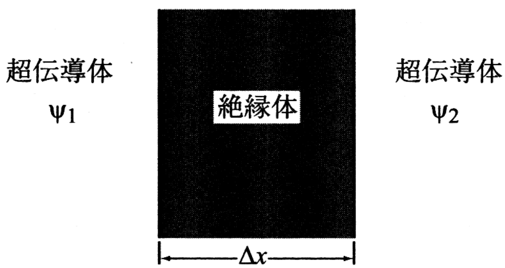


図 10.25　2 つの同じ超伝導体にはさまれた，幅 Δx の絶縁体．

[25] ［訳注］以下で議論するように，図 10.25 において絶縁体の幅 Δx が小さいとき，トンネル効果により 2 つの超伝導体の間に超伝導電流が流れる．この現象はジョセフソン (Josephson) 効果と呼ばれ，1962 年にジョセフソンによって理論的に予言され，翌年アンダーソン (Anderson) とローウェル (Rowell) によって実験的に検証された．図 10.25 のような回路をジョセフソン接合と呼ぶ．式 (10.96) の第 1 式より，2 つの超伝導体の間の超伝導電子の位相差により，接合部には電圧が 0 のまま超伝導電流が流れることが分かる．接合部に電圧をかけると，第 2 式より，位相差が時間的に変化し，交流電流が流れる．前者をジョセフソン直流効果，後者をジョセフソン交流効果と呼ぶ．

果により，ψ_2 の一部分が ψ_1 の領域にしみ出すことができ，逆も可能である．シュレーディンガー方程式は線形同次なので，領域1にしみ出す確率は ψ_2 に比例し，逆も成り立ち，

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_1 &= E_1\psi_1 + a\psi_2, \\ -\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_2 &= E_2\psi_2 + a^*\psi_1 \end{aligned} \tag{10.94}$$

であることが示せる．ここで，ベクトルポテンシャルが存在しないとき a は実数であり，存在するときは，

$$a_A = a_0 e^{(iq\boldsymbol{A}/\hbar c)\cdot\Delta\boldsymbol{x}}$$

である．a を実数にとり，より一般の場合は読者にゆだねることにする．$\psi = \sqrt{\rho}\, e^{i\theta}$ と書くと，式 (10.94) は，

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{1}{2\sqrt{\rho_1}}\dot{\rho}_1 - \hbar\dot{\theta}_1\sqrt{\rho_1} = E_1\sqrt{\rho_1} + a\sqrt{\rho_2}\exp\left[i(\theta_2 - \theta_1)\right] \tag{10.95}$$

および添字 “1” と “2” をいれかえた，これと同様な式を与える．式 (10.95) の実部を等しいとすれば，

$$-\hbar\dot{\theta}_1 = a\sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}\cos(\theta_2 - \theta_1) + E_1$$

が得られ，添字 “1” と “2” をいれかえて，

$$-\hbar\dot{\theta}_2 = a\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}\cos(\theta_2 - \theta_1) + E_2$$

と求められる．同様に，

$$\dot{\rho}_1 = \frac{2a}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin(\theta_2 - \theta_1) = -\dot{\rho}_2$$

である．$j = -\dot{\rho}_1$ は，接合部を流れる確率の流れの密度である．

$$\delta \equiv (\theta_2 - \theta_1), \qquad j_0 \equiv \frac{2a}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2} \approx \frac{2a\rho_s}{\hbar}$$

と定義すると，$\rho_1 \approx \rho_2$ のとき，

$$\left.\begin{aligned} j &= j_0 \sin\delta \\ \frac{d\delta}{dt} &= \frac{E_1 - E_2}{\hbar} = \frac{qV}{\hbar} = -\frac{2eV}{\hbar} \end{aligned}\right\} \tag{10.96}$$

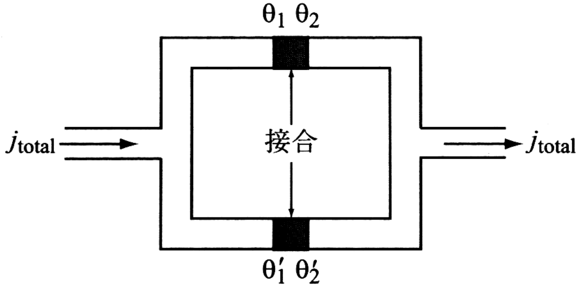


図 10.26　2つの接合を持つ回路.

を得る．ここで，V は接合部にかかっている電圧である．

いま，図 10.26 に示すような回路を用意したとしよう．$\delta = \theta_2 - \theta_1$, $\delta' = \theta_2' - \theta_1'$ とすれば，回路を自由に流れる確率の流れの密度は，

$$j_{\text{total}} = j_0(\sin\delta + \sin\delta') \tag{10.97}$$

である．ループの超伝導部分の内部では，$\nabla\theta = (1/\hbar)(m\boldsymbol{v} + (q\boldsymbol{A}/c))$ なので，

$$2\pi n = (\text{ループを 1 周するときの } \theta \text{ の変位}) = \delta' - \delta + \oint \frac{1}{\hbar}\left(m\boldsymbol{v} + \frac{q\boldsymbol{A}}{c}\right)\cdot d\boldsymbol{s}$$

である．一方配線や接合部が十分太い場合は，$\boldsymbol{v}$ は小さく，

$$2\pi n = \delta' - \delta + \frac{q}{\hbar c}\oint \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{s} = \delta' - \delta + \frac{q\varphi}{\hbar c} \tag{10.98}$$

となる．ここで $\varphi = \int \boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{S}$ はループを貫く磁束である．

式 (10.97) は，

$$j_{\text{total}} = \left[j_0(e^{i\delta} + e^{i\delta'})\right] \text{の虚部}$$

に注意すれば，図に表すことができる．複素平面における j の様子は図 10.27 に示すとおりである．小さな電圧は時間とともに δ と δ' を変化させるが，$\delta' - \delta$ はループを貫く磁束だけの関数である．ループを貫く磁束が与えられれば，j_{total} のとりうる最大値は，単純な幾何学から，

$$j_{\max} = \left|2j_0\cos\frac{\delta' - \delta}{2}\right| = \left|2j_0\cos\frac{q\varphi}{\hbar c}\right| \tag{10.99}$$

となる．図 10.28 に示すように，$j_{\max}$ は φ とともに周期的に変化すると予測

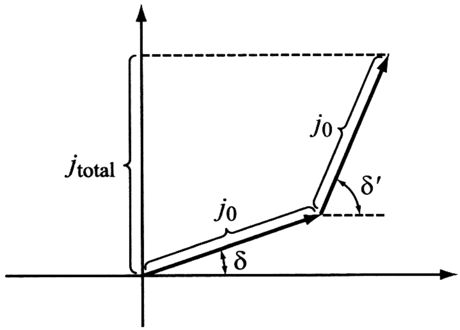


図 10.27　複素平面での電流 j_0.

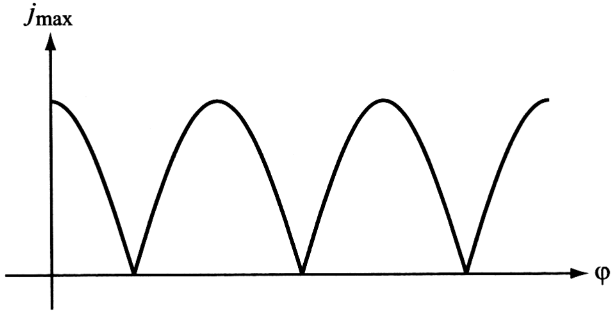


図 10.28　理論的に得られる，最大電流 j_{max} の周期的変化.

される．一連の最大値の間の距離が，非常に小さい（10^{-7} gauss cm のオーダーの）磁束を表す．実際には，図 10.29 に示すようなものが観測される．図 10.29 は，図 10.28 とは，次の 3 つの点で異なっている．

1. スケールが異なっている．
2. φ が増えると振動が減衰する．
3. φ が増えると振動の最小がゼロではなくなる．

上の実験は，光学におけるダブルスリットの実験に似ている．光学においては，スリット幅が有限なら，1 つのスリットからの回折パターンを掛けたものが強度となるはずであり，広角になるにつれて振動は減衰する．ここで

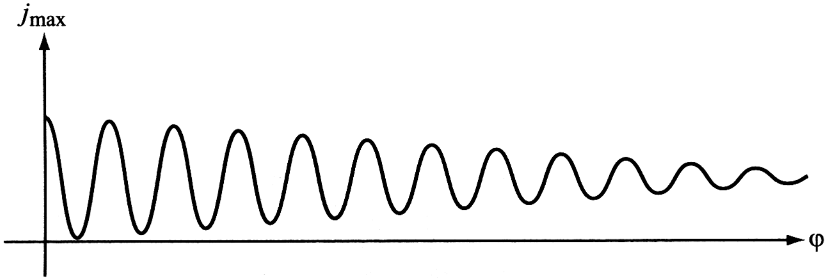


図 10.29 実験的に得られる，最大電流 j_{max} の変化.

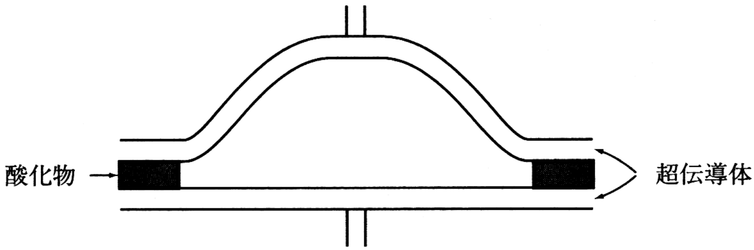


図 10.30 「ダブルスリット」回路.

の実験では，接合を構成する物質を貫く磁場が存在するので，δ と δ' は，接合部に沿って一様ではない．接合部に沿っての δ の広がりが，光学におけるダブルスリット実験のスリット「幅」に対応し，同様な効果を持っている.

振動が減衰するにつれて現れるゼロでない最小値は，電子のペアの速度 $\boldsymbol{v}$ がゼロではないことから生ずる．図 10.30 に示す実験回路は，実際は左右同じではないので，$\oint \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s}$ はゼロである必要はない.

ループを貫く磁束が，ループを貫くソレノイドで作られているときは，電流の経路を貫く磁場が存在しないため，振動は減衰しない．φ の変化が j_{max} を変えるということは，ベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}$ こそが，電子の運動に直接影響を与えていることを示している．磁場 $\boldsymbol{B}$ は，物体の運動を，物体の位置における何かで記述するために考案されたのである．ここでは，ベクトルポテンシャルがこの目的のための役目を果たしている.

図 10.31 に示されている回路において，下部の超伝導体薄膜に電流を流す.

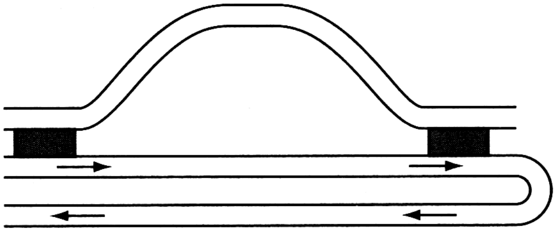


図 10.31　下部の薄膜が 2 つ折りになっている回路.

下部の薄膜が 2 つ折りになっている場合は，ループ内に磁場は形成されない．しかしこの場合は，位相 $\delta - \delta'$ に，

$$\frac{m}{\hbar}\int \boldsymbol{v}\cdot d\boldsymbol{s} = \frac{m}{\hbar\rho_s}\int \boldsymbol{j}\cdot d\boldsymbol{s} = \frac{m}{\hbar q\rho_s}\int q\boldsymbol{j}\cdot d\boldsymbol{s}$$

の項をつけ加えなければならない．

積分路は下部の超伝導体薄膜に沿ってとる．振動の最大値の位置が，ある量だけシフトするような電流を測定すれば，$m/\hbar q\rho_s$ が求められる．$\Lambda = q\rho_s/m$ を思い出そう．

実施可能なもう 1 つの実験は，図 10.30 に示す回路を回転させることである．$\boldsymbol{b}$ をあるベクトルとし，角速度 ω で回転する座標系での観測量を下付きの rot で表せば，

$$\left(\frac{d\boldsymbol{b}}{dt}\right)_{\mathrm{rot}} = \frac{d\boldsymbol{b}}{dt} - \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{b}$$

である．したがって，例えば粒子の位置を $\boldsymbol{r}$ としたとき，

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{v}_{\mathrm{rot}} &= \left(\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right)_{\mathrm{rot}} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r},\\
\boldsymbol{a}_{\mathrm{rot}} &= \left(\frac{d\boldsymbol{v}_{\mathrm{rot}}}{dt}\right)_{\mathrm{rot}} = \frac{d\boldsymbol{v}_{\mathrm{rot}}}{dt} - \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{v}_{\mathrm{rot}}\\
&= \frac{d\boldsymbol{v}}{dt} - \boldsymbol{\omega}\times\frac{d\boldsymbol{r}}{dt} - \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{v}_{\mathrm{rot}}\\
&= \boldsymbol{a} - \boldsymbol{\omega}\times(\boldsymbol{v}_{\mathrm{rot}} + \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{v}_{\mathrm{rot}}\\
&= \boldsymbol{a} + 2\boldsymbol{v}_{\mathrm{rot}}\times\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}\times(\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r})
\end{aligned}$$

となる．$\boldsymbol{\omega}$ の 2 次の項を無視すれば，座標系を回転させると，見かけの力

$$2m\boldsymbol{v}_{\text{rot}} \times \boldsymbol{\omega} = \frac{q\boldsymbol{v}_{\text{rot}}}{c} \times \frac{2mc\boldsymbol{\omega}}{q}$$

すなわち有効磁場 $\boldsymbol{B} = 2mc\boldsymbol{\omega}/q$ が加わることが分かる．

量子力学に戻ると，この有効磁場により，ハミルトニアンに有効ベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}$ が現れることが分かる．このループを回転させる実験では，最大電流は，角速度が変わると変化する．この実験により，q/m を測定できる．

上で説明したことに関連する回路は多くの用途を持つだろう．それらは，非常に速く反応するので,（電場の振動ではなく）磁場の振動によって無線信号を検出できるといううわさがある．それどころか，このような回路は，単に電流の振動の最大値を数えることで，小さな磁場を検出することにも役に立ちそうである[26]．あるいは，高精度で（磁束というより）磁場を一定に保つのにも使えるだろうし，おそらく，コンピュータでの情報の記憶にも役に立つだろう．$\boldsymbol{B}$ を固定して面積変化を検出することで，歪みゲージとして使えることもあるだろう．

[26] ［訳注］図 10.26 に示した回路は超伝導量子干渉回路 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) と呼ばれ，現在では微弱な磁場を精度よく測定するのに実際に応用されている．

第11章　超流動

11.1　序論：転移の性質

液体ヘリウム 4 は，2.18 K で，見世物として実演してもよいような相転移を起こす．He I として知られる常流動ヘリウムを沸点から 2.18 K まで冷却すると突然沸騰は止まり，静かな低温相，液体ヘリウム II (He II) が現れる．He II は沸騰しない．この急激な転移は，比熱測定によっても示すことができる（図 11.1）．この比熱曲線の形はギリシャ文字の「λ」に似ているので，転移温度 2.18 K はしばしば「λ 点」と呼ばれる．λ 点の両側での比熱曲線（式 (1.9)）は経験的に，

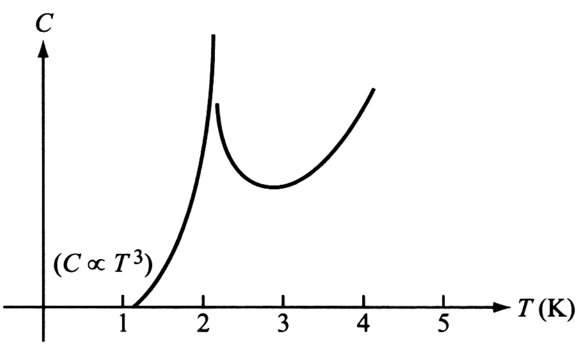


図 11.1　転移温度付近のヘリウムの比熱．

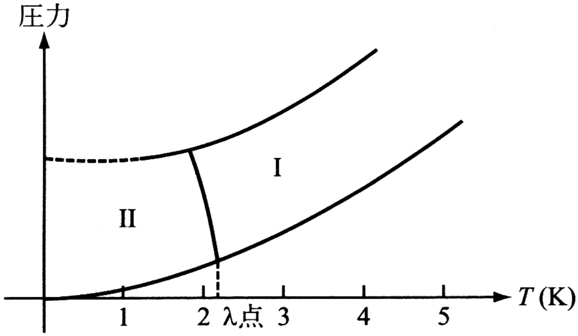


図 11.2 転移温度付近のヘリウムの相図.

$$C_v = \left.\begin{matrix} a_> \\ a_< \end{matrix}\right\} + b \log c(|T - T_\lambda|)$$

で与えられる．$a_>$ は $T > T_\lambda$ (He I) に，$a_<$ は $T < T_\lambda$ (He II) に該当する定数である．この結果は理論的には説明できておらず，超流動についての未解決の問題の 1 つとして残されている．非常に低い温度では比熱は T^3 に比例し，これについては理解されている．

液体ヘリウムの性質 λ 点以下の液体ヘリウム，つまり，He II あるいは「超流動」ヘリウムはいくつか顕著な性質を持つ．

1. すでに述べたように，He II は（蒸発はするが）沸騰しない．これは He II の熱伝導率が本質的に無限大であるとすると説明できる．
2. 見かけの無限大の熱伝導率よりも驚くべきことは，（ある条件の下で）粘性がゼロであること，つまり He II の超流動である．ある臨界速度 V_c 以下で，He II は細い毛細管，つまり「スーパーリーク」を抵抗ゼロで流れることが示されている．さらに V_c は毛細管の直径が小さくなるほど大きくなる．だが，毛細管中での流れを測定することが粘性を測定する唯一の手段ではない．シリンダーを液体ヘリウム II 中に設置して，これを回転させるとシリンダーからヘリウムへ角運動量の移動が起こる．つまり，この実験条件において，粘性はゼロではない！ これらの粘性に関する実験は，He II は 2 種類の液体の完全な混合体，つまりその 1 つは粘性が

ゼロで密度が ρ_s であり，もう一方は通常の粘性を持ち「密度」が ρ_n[1]であるとすると大ざっぱには説明できる．このように，毛細管中を流れるのは粘性ゼロの成分であり，回転シリンダーと相互作用するのは普通の粘性を持つ成分であるのだ．観測データを説明するためには，ρ_n/ρ_s は温度依存性を持つと仮定しなければならない．

3. He II の 3 番目に顕著な性質は,「熱機械効果」あるいは「噴水効果」とこれに関連する「機械熱効果」である．

スーパーリークでつながれた 2 つの He II が入った容器を考えよう（図 11.3）．密度 ρ と温度 T はどちらも一定に保たれているとする．すると，スーパーリークを通じて圧力差 ΔP が $\Delta P = \rho s \Delta T$ に等しくなるまで超流体は流れる．ここで，s は単位質量あたりのエントロピーである．この温度差によって起こる圧力差は熱機械効果として知られている．もし，一方の容器が細い管であれば，この圧力差により液体ヘリウムの噴水となる（図 11.4）．

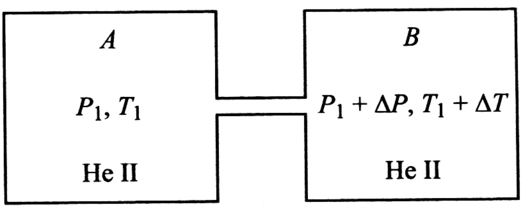


図 11.3 熱機械効果.

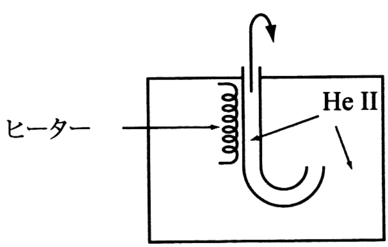


図 11.4 噴水効果.

1 ［原注］「密度」を括弧で囲った理由は後で明らかとなる．

図 11.3 の容器の圧力を一定に保ち，A から B へ質量が流れるとすると，容器 B は冷却される．これが，機械熱効果である．2 流体の概念を拡張して，超流動成分の粘性をゼロとするだけでなく，そのエントロピーもゼロとすると，熱機械効果と機械熱効果の両方を定性的にも定量的にも説明できる．例えば，機械熱効果による容器 B の温度の低下は，移動した質量のエントロピーがゼロ，つまり絶対零度としたとき予想される結果とまさに一致している．

超流動がエントロピーがゼロで粘性がゼロの流体とすると，He II の異常な熱伝導率も説明できる．

He II の他の「超流動」的性質のほとんどは，すでに述べた性質によって説明できる．例えば，ビーカーに入れた液体ヘリウム II はビーカーの側面を伝ってはい上がり，縁を越えてこぼれだす．これはビーカーが空になるまで続く（ただし，ヘリウムの温度が常に λ 点以下であると仮定した場合）．このいくぶん奇妙な振る舞いは蒸発に関する通常の物理と He II の熱伝導率が無限大で粘性がゼロということから説明できる．

ビーカーに通常の液体が入っている場合には，液体とビーカーの分子の間のファン・デル・ワールス (van der Waals) 引力によって，ビーカーの側壁に高さとともに厚さが減少する液体層が形成されると予想される．しかし，He II 以外の全ての液体では，液体層の形成は側壁と液体のわずかな温度差とそれによる蒸気圧の差によって阻害される．よって，側壁の温度が液体より高いか低いかに応じて，速やかに側壁から蒸発するか，液滴となって再び液中に戻るかのいずれかになる．だが，He II の場合は，異常な熱伝導率のために温度差が生じず，その結果，液体層はビーカーの側面をはい上がり縁を越える．

ランダウ (Landau) の 2 流体理論　粘性の実験と熱機械効果は共に（大ざっぱには）液体ヘリウム II の 2 流体モデルで説明できることが分かった．2 流体の概念を用いた現象論的な理論は 1940 年にティサ (Tisza)[2] によって，1941 年に異なった形式でランダウ[3] によって導入された．ランダウの視点の方がよ

---

[2] ［原注］ティサの着想のいくつかは次にあげる彼の論文中に見いだすことができる．*Nature* **171**, 913 (1938); *J. Phys. et Radium* **1**, 164, 350 (1940); *Phys. Rev.* **72**, 838 (1947).

[3] ［原注］L.D. Landau, *J. Phys. USSR* **5**, 71 (1941). 次の文献も参照のこと．L.D.

り深淵であるため，ここでは彼の定式化について重点的に議論する．

He II が背景となる（エントロピーと粘性がゼロの）完全流体と，ある種の励起（しばらくはフォノンと考えることにする）からなると考えよう．この簡単な仮説は超流動についての非常に多くの性質を説明する（このモデルは背景となる結晶格子とフォノンの励起からなる固体といくぶん類似性がある）．このランダウの観点における励起は常流動成分に対応している．

まず,「フォノン気体」の比熱は低温において T^3 に比例し，これは図 11.1 と一致する．さらに，背景となる完全流体はスーパーリークを流れるが，フォノンは壁に衝突するため，通過できない．したがって完全流体には励起がないと分かり，よってエントロピーもゼロである．2 流体モデルは以下のアンドロニカシヴィリ (Andronikashvili) の巧妙な実験によっていっそう説得力が増す[4]．複数の円板を少しだけ間隔をあけて積み重ねるように回転軸に固定し，これを He II の中で回転させる．超流動成分は影響を受けないが，フォノン（と他の励起）は，円板のまわりで引きずられるため慣性効果があり，これは測定可能である．これにより，慣性成分，つまり常流動成分の「密度」ρ_n は測定可能である（図 11.5）．

この 2 流体の概念から 2 つの成分は位相をそろえずに振動することができる，つまり，He II 中の任意の位置において全密度は本質的に一定であるが超流動成分と常流動成分の差あるいは比は異なっていると予想される．しかし，励起の密度は温度に依存するので，ρ_n/ρ が変われば温度も必ず変化する．この結果,「第 2 音波」として知られる新しい種類の波の伝搬が引き起こされる．第 2 音波は温度の波であり，圧力パルスではなく熱によって励起される．

ランダウの観点からすると，第 2 音波はフォノン気体中の密度波と考えることができる．$T = 0$ 近傍でのフォノンの速さを c（c はもちろん第 1 音波の速さ）とすると，通常の音の伝搬に関する理論から第 2 音波の速さは $T \to 0$ のとき $c_s = c/\sqrt{3}$ となると予想される（9.2 節も参照）．ティサは第 2 音波

Landau and E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1959, ch. XVI; L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1959, ch. VI, §§66–67.

［訳注］ランダウ，リフシッツの教科書は，現在 Butterworth-Heinemann から出版されている．邦訳は，同著（竹内均訳）『理論物理学教程：流体力学 (1, 2)』東京図書 (1970, 1971); 同著（小林秋男ほか訳）『理論物理学教程：統計物理学第 3 版（上，下）』岩波書店 (1980).

4 ［原注］E.L. Andronikashvili, *J. Phys. USSR* **10**, 201 (1946); *Zh. Experim. i Teor. Fiz.* **18**, 424 (1948).

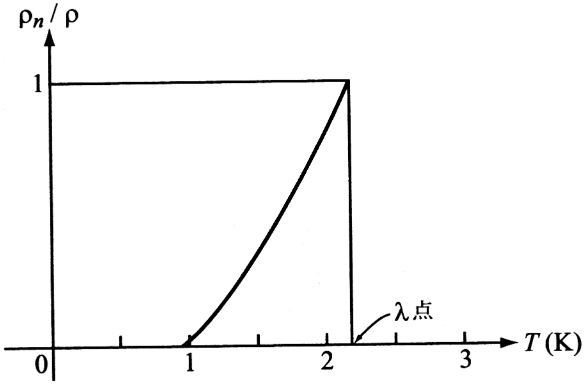


図 11.5　アンドロニカシヴィリの実験.

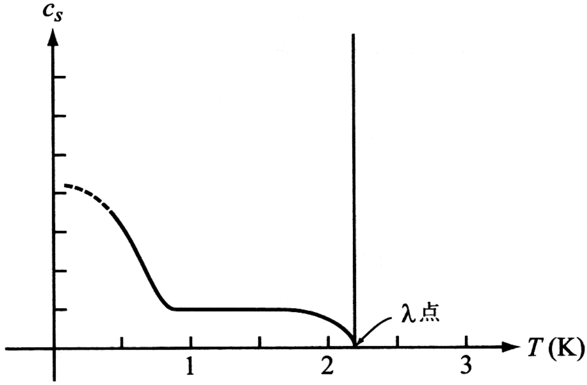


図 11.6　第 2 音波の速さ.

を常流動（フォノン）ではなく超流動成分に関係しているとしたので，結果として，$T \to 0$ のとき $c \to 0$ と予測した．この点に関してしばらくの間，論争はあったが，ほどなく，ランダウの自信たっぷりの予測 $c_s \to c/\sqrt{3}$ が本質的に正しいことが実験により示された（実際は 0.5 K 以下の非常に低い温度で $c_s > c/\sqrt{3}$）．実際の第 2 音波の温度依存性は図 11.6 に示されている．λ 点と 1 K の間の第 2 音波の振る舞いを説明するためには，フォノン以外に他の励起があることを仮定しなければならない．ランダウは図 11.7 に示した励

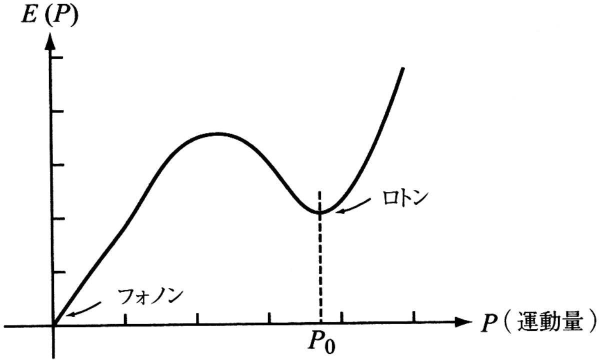


図 11.7　フォノンとロトンの励起曲線.

起曲線を実験をもとに導き，それからさらにこれに関して，理論を展開した．極低温では，フォノンの平均自由行程は大きくなるので第 2 音波の速さを計測するのは困難になる．

低温では，$E(P) = cP$ となり，励起はフォノンである．P_0 の近傍で

$$E(P) = \Delta + \frac{(P - P_0)^2}{2\mu}$$

となる．ここで Δ は定数であり，μ は何らかの有効質量である．ランダウはこの励起を「ロトン」と呼んだ．

ランダウの 2 流体モデルはフォノン–ロトン気体の統計力学を考えれば，さらに定量的なレベルにまで議論を進めることができる．

自由エネルギーは，

$$F = kT \int \log(1 - e^{-E(p)/kT}) \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3} V \tag{11.1}$$

となる．低エネルギーの励起（フォノン）と P_0 近傍の励起（ロトン）がこの積分に主に寄与することは明らかである．1 K よりも十分低温では，フォノンによる励起が支配的であり，1 K よりも高温では，ロトンが支配的である．

フォノン $(E = Pc)$ による内部エネルギーの熱力学的平均値とその比熱は次のようにして求めることができる．エネルギー E のフォノン数の期待値は，

$$\frac{\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-\beta(nE)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(nE)}} = \frac{1}{e^{\beta E} - 1} = \frac{1}{e^{Pc/kT} - 1}$$

となる．そうすると，

$$E_{\rm ph}=\int_0^\infty \frac{Pc}{e^{Pc/kT}-1}\frac{4\pi P^2dP}{(2\pi\hbar)^3}=\frac{4\pi^5k^4T^4}{15h^3c^3},\quad C_{\rm ph}=\frac{16\pi^5k^4T^3}{15h^3c^3} \tag{11.2}$$

となる．ロトン $(E=\Delta+(P-P_0)^2/2\mu)$ による比熱は，

$$C_{\rm rot}=\frac{2\mu^{\frac12}P_0^2\Delta^2}{(2\pi)^{\frac32}k^{\frac12}T^{\frac32}\hbar^3}\left[1+\frac{kT}{\Delta}+\frac34\left(\frac{kT}{\Delta}\right)^2\right]e^{-\Delta/kT} \tag{11.3}$$

となる．アンドロニカシヴィリの実験および ρ_n の意味を理解するためには，移動するフォノン–ロトン気体の統計力学を考える必要がある．これを行うのにおそらく最も簡単な方法は，背景となる超流動成分が速さ V_s で移動していると仮定することである．そうすると，フォノンあるいはロトンの励起エネルギーは，

$$E=E(\boldsymbol{P})+\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{V}_s \tag{11.4}$$

で与えられる．同様の式は超伝導の場合に導いた[5]．この関係式を理解する簡単な方法は以下のとおりである．流体中を漂っている小悪魔が，流体を蹴飛ばして，運動量 $\boldsymbol{P}$ の励起を作り出したとする．すると流体の残り部分の速度は $\boldsymbol{P}/M$ だけ減少する．ここで，M は背景となる流体の質量である．結果として流体の速度が $\boldsymbol{V}_s$ となり，励起が1個できたとすると，もとは，速度 $\boldsymbol{V}_s+\boldsymbol{P}/M$ と励起を作り出すのに必要なエネルギーをこの系は持っていたはずである．よって，全エネルギーは $\frac12 M(\boldsymbol{V}_s+\boldsymbol{P}/M)^2+E(\boldsymbol{P})\approx\frac12 MV_s^2+\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{V}_s+E(\boldsymbol{P})$ でなければならない．励起がないとき，速度 $\boldsymbol{V}_s$ で移動する流体のエネルギーは $\frac12 MV_s^2$ である．よって，速度を変えることなく流体を励起するのに必要なエネルギーは $E(\boldsymbol{P})+\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{V}_s$ である．通常の統計力学を用いると，運動量 $\boldsymbol{P}$ を持ったフォノン数の期待値は，

$$N_p=\frac{1}{e^{(E(\boldsymbol{P})+\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{V}_s)/kT}-1} \tag{11.5}$$

となる．全運動量密度は，明らかに，$\rho\boldsymbol{V}_s+\langle\boldsymbol{P}\rangle$ で与えられ，ここで，

$$\langle\boldsymbol{P}\rangle=\int\frac{\boldsymbol{P}}{e^{(E(\boldsymbol{P})+\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{V}_s)/kT}-1}\frac{d^3\boldsymbol{P}}{(2\pi\hbar)^3}$$

---

5 ［訳注］372 ページ．

$$= -\int \frac{\boldsymbol{P}(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{V}_s)/kTe^{E/kT}}{(e^{E/kT}-1)^2}\frac{d^3\boldsymbol{P}}{(2\pi\hbar)^3} + (\boldsymbol{V}_s\text{についての高次の項})$$
$$= -\rho_n\boldsymbol{V}_s \tag{11.6}$$

であり，定義により，

$$\rho_n = \int \frac{(P^2/3kT)e^{E/kT}}{(e^{E/kT}-1)^2}\frac{d^3\boldsymbol{P}}{(2\pi\hbar)^3} \tag{11.7}$$

となる．

つまり，いま採用した観点からすると，ρ_n は派生的な概念であって，何かの密度というわけではない．ρ_s を超流動密度であるとすると，式 (11.6) から，$(\rho-\rho_n)\boldsymbol{V}_s = \rho_s\boldsymbol{V}_s$ であるのは明らかである．

10.11 節でのように，運動量がある固定された期待値をとるという条件下で，$E-TS$ を最小化することにより，不安定状態についても議論することができる．つまり，励起は流れることを強制される．結果は，

$$N_p = \frac{1}{e^{\beta[E(\boldsymbol{P})-\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{V}_n+\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{V}_s]}-1}$$

および，$\langle\boldsymbol{P}\rangle = -\rho_n(\boldsymbol{V}_s-\boldsymbol{V}_n)$ となる．

11.2 超流動 — 初期のアプローチ

前の節でランダウの 2 流体理論と実験をもとに導かれた励起曲線（図 11.7）で液体ヘリウムの非常に多くの超流動的性質を説明できることが分かった．それゆえ，超流動，そしてもちろん，λ 点での転移についての深い理解はこの励起曲線を理論的に導出することで得られるであろう．特に以下の項目を説明しなければならない．

1. なぜ，低温で非常に限られた励起しかないのか？ これは，超流動の主要な特徴である．
2. なぜ，励起曲線は特異な形をしているのか？
3. なぜ，相転移が起こるのか？
4. この相転移の定量的な性質．

λ 転移　超流動が量子流体力学で説明できないことの証明：なぜ相転移が起こるかについてはかなり前から知られてはいたが[6]，この問題についてはかなり興味深い歴史がある．液体ヘリウムと同じ密度の**理想**ボース気体は 3.2 K で急峻な相転移をすることはボース–アインシュタイン凝縮（1.9 節）から予測され，この温度は驚くほど，λ 点の 2.18 K に近い．液体ヘリウム 4 はボース統計に従うが，もちろん理想気体ではない．それでも長い間，λ 点での転移は，一種のボース–アインシュタイン凝縮ではないかと思われていた．後で示すように，確かにそのとおりである．

しかし，この λ 転移に関して一見，上記の考えの代案となりそうな説明をランダウが 1941 年に提案した．ランダウは「流体力学の量子化」と名づけた手法を用いて，エネルギーギャップ，フォノン，ロトンなどの存在を**一見示唆する**一連の交換関係を得た．だが，ランダウはこれらの存在を導くことは決してできなかった．しかし，仮に励起曲線が流体力学の量子化により導かれるとすれば，λ 転移を含めて超流動の全ては「量子流体力学」によって説明できてもおかしくない．さらに量子流体力学は（ランダウが展開した方法では）統計性とは関係ないから，ランダウのアプローチが有効であるなら，^{4}He だけでなくフェルミ粒子である ^{3}He も相転移を起こすだろうし，ボース凝縮は λ 転移とは関係ないということだ．

したがって，しばらくの間，液体ヘリウムの相転移を説明できると称する 2 つの説があった．より低い温度が達成されるようになっても ^{3}He が相転移を起こさないことが分かるにつれ[7]，ランダウの仮説は疑問視されるようになったようである．しかし，量子流体力学が，以前からのランダウらの期待に反して，励起曲線を再現できないことを私は証明できたと考えている．この証明の概要は以下のとおりである．

ある流体を考え，これにラグランジュ描像を適用する．つまり，各粒子の変位 $R(r_0,t)$ を与えることにより，この流体の状態を記述する．r_0 は時刻 $t=0$

---

[6] ［原注］R.P. Feynman, “Application of Quantum Mechanics to Liquid Helium” in *Progress in Low Temperature Physics*, Vol. 1, edited by C.J. Gorter (1955). R.B. Dingle, “Theories of Liquid Helium II”, *Advances in Physics* **1**, No. 2, p. 111 (1952).

[7] ［訳注］現在では，液体 ^{3}He も数 mK の温度領域で超流体に転移することが分かっている．ただし，この超流動相は，フェルミ粒子である ^{3}He 原子が，超伝導のクーパー対のように対を作ることに起因している．すなわち，^{3}He 原子の対を 1 つの複合粒子とみなすと，これはボース統計に従い，ボース–アインシュタイン凝縮が起こりうる．

における粒子の位置であり，これにより，粒子にラベルをつける，もしくは，それらを区別することができる．各々の粒子は量子力学に従うとし，これらの粒子は区別可能なので，量子統計は考える必要がない．すると，一連の交換関係を導くことができ，比較的簡単に莫大な量の低エネルギー励起が存在すること（つまり，エネルギーギャップがないなど）を示すことができる．さらに，この交換関係をラグランジュ描像からオイラー描像に変換することができる．オイラー描像においては，密度，速度などが空間の固定された点 r と t の関数である．こうして得られたオイラー描像の交換関係は，厳密にランダウの得たものと同じであるということになってしまう！

したがって，ランダウの量子流体力学によれば，多数の低エネルギー励起が存在することになり，よって，この理論は超流動を説明しえない．ランダウの間違いは，暗黙のうちに粒子が区別できると仮定することにより，量子統計の効果を無視したことにある．

超流動についての理論　N 個の ^{4}He 原子からなる密度 ρ_0 の集団が与えられたとして，超流動を第 1 原理的に説明しようと思う．図 11.8 に 2 体の原子間ポテンシャルが示されている．この図から明らかなようにヘリウム原子は直径 2.7 Å の剛体球に似ている．通常の密度では原子あたりの体積は 45 Å^3 であるので，ぎっしり原子が詰め込まれているわけではない．

まず最初に思いつく疑問は,「なぜ ^{4}He は $T=0$，外圧ゼロでもまだ液体なのか？」ということであろう．ヘリウム結晶格子のポテンシャルエネルギー

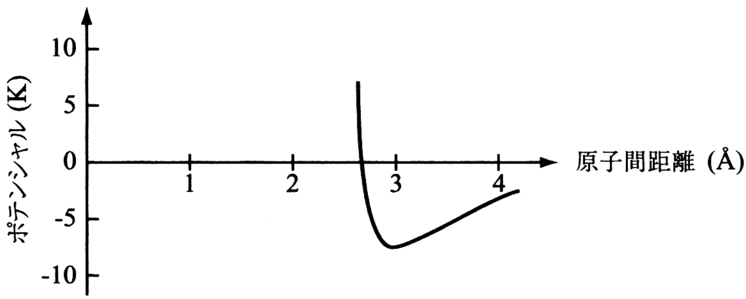


図 11.8　ヘリウム原子の 2 体ポテンシャル．

を計算し，さらにこれに零点運動エネルギーを加えると，正しい値に近い全零点エネルギーを得る．しかし，運動もしくは振動によるエネルギーは振動の振幅が格子間隔と同じ程度になるくらい大きい．よって格子は格子振動により「溶けて」しまう．^{3}He を除いて，零点エネルギーに対する零点運動エネルギーの比がこれほど大きい物質はない．これは，ヘリウム原子は非常に軽く（よって高い固有振動数を持ち），また，外殻電子が閉殻状態になっているため，非常に弱い原子間力しか持たないためである．

11.3　波動関数の直観的導出：基底状態

ここで He II の主要な特徴の 1 つ，可能な低エネルギー励起状態がわずかしかないということに立ち返って考えよう．ハミルトニアンを眺めているよりは，これに「別れをつげて」より簡単な系から類推をして，絵をいくつか描いて，物理的直観に照らし合わせてもっともらしい推測を行うことで，解（波動関数）についての定性的な描像を見つけよう．この定性的なアプローチは非常にうまくいくと，いずれ分かるであろう．

$\boldsymbol{R}_i$ を i 番目の原子の動径ベクトルとして，基底状態 $\varphi(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \ldots \boldsymbol{R}_N)$ について考えよう．各々の $3N$ 個の数（N 個の動径ベクトル）を「配置」と呼ぶことにする．これは 3 次元空間での N 個の点で表すことができ，N 個の点は N 個のヘリウム原子の位置である（図 11.9．簡単化のため，いうまでもなく図は 2 次元である）．各々の配置に対し，ありそうな配置については

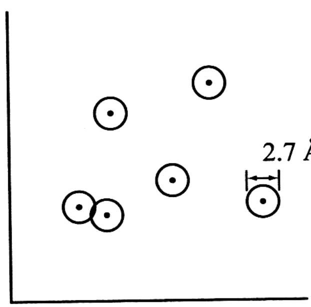


図 11.9　3 次元空間におけるヘリウム原子の配置．

大きい，ありそうにない配置については小さい振幅，すなわち数値 φ が存在する．2 つの配置 A と B の差を表現するのに，原子が配置 A から B へ「動く」ということにする．ここでの,「動く」という言葉はいかなる動的過程も意味していない．

さて，φ について何が分かるだろうか？ まずいえることは，^{4}He はボース–アインシュタイン液体であるから，φ は対称でなければならないということだ．つまり，任意の 2 つの粒子をいれかえても φ は不変である．次に分かることは，より簡単なボース系の定常状態との類推から，φ は実数で節がないということである．つまり，φ は常に正である．

φ を実数にとることができることを理解するために，φ についてのシュレーディンガー方程式

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j} V(r_{ij})\right]\varphi = E\varphi$$

を考える．明らかに，φ^* は同じ方程式を満たすので，$i\varphi$ が実数であるか，そうでなければ $\varphi + \varphi^*$ がゼロでない実数の，このシュレーディンガー方程式の固有エネルギー E の解である．

いくつかの縮退した固有関数がある場合は，まずその中の 1 つを選びこれから実数の固有関数 φ_1 を作り，この縮退した固有関数の張る空間で φ_1 と直交する部分について同じ手続きを繰り返す．このようにして，エネルギー E を持つ実数の固有関数の組を得ることができる．

φ のエネルギーが最も低いとき，この波動関数がゼロをよぎることがないことを示すため，ある与えられた φ が節を持つと仮定すると，これよりも低い平均エネルギーを持つ波動関数 $|\chi\rangle$ を求めることができることを示そう．$|\chi\rangle$ はエネルギーが最低であるので，これから，φ は基底状態でないことが分かり，よって，基底状態は節を持たないことを示すことができる．φ の引数を ξ を除いて固定して，$\varphi(x_1, x_2, \ldots, \xi, \ldots) = \Phi(\xi)$ とし，これが図 11.10 (a) のようになっているとする．次に図 11.10 (b) のような新しい波動関数を作る．この波動関数は

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\right)^2, \quad \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\right)^2, \quad \varphi^2$$

について同じ値を持ち，エネルギーは，

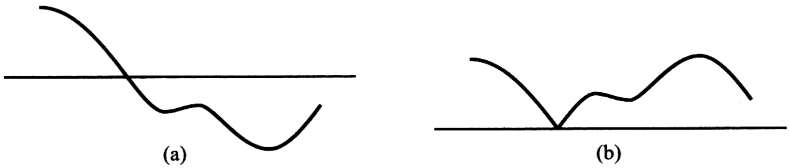


図 11.10　節を持つ任意の波動関数に対し，よりエネルギーの低い解を見いだすことができる．

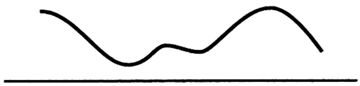


図 11.11　図 11.10 (b) の波動関数を滑らかにしたもの．

$$\langle E \rangle = \frac{\int \varphi H \varphi \, d^N \boldsymbol{x}}{\int \varphi^2 \, d^N \boldsymbol{x}} = \frac{\int [(1/2m) \sum_i (\nabla_i \varphi)^2 + \sum V \varphi^2] \, d^N \boldsymbol{x}}{\int \varphi^2 \, d^N \boldsymbol{x}} \tag{11.8}$$

と表されるので，この新しい波動関数は古いものと同じエネルギーを持つ．しかし，この波動関数を平滑化するなら，エネルギーをより低くできる（図 11.11）．つまり，これにより，φ^2 をあまり増やすことなく，節の近傍の $(\nabla\varphi)^2$ を大幅に減らせる．

ところで，この結果から最低エネルギー状態は縮退していないことが導かれる．仮にこれが縮退しているとすると，c_1 と c_2 を適切に選ぶことで節を持つ波動関数

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

を作ることができ，よって最低エネルギーを持たないと分かる．このように，最低エネルギー状態は実数でいたるところ負でないように選ぶことができる．図 11.8 はヘリウム原子がほとんど剛体球であることを示している．したがって,（例えば図 11.9 のように）2 つの重なった原子があるような配置はほとんどゼロといってよい非常に小さい振幅しか持たない．式 (11.8) から，φ が大きい勾配を持つところではエネルギーが高いことが分かる．よって，可能なかぎりゆっくり変化するような基底状態の波動関数 φ を求めたい．図 11.12 で原子 $\otimes$ が「動きまわり」他は静止したままであるとしよう．配置 (b) の φ は小さいはずである．そうでないと，$\otimes$ が (b) から (c) へ少し動いただけで

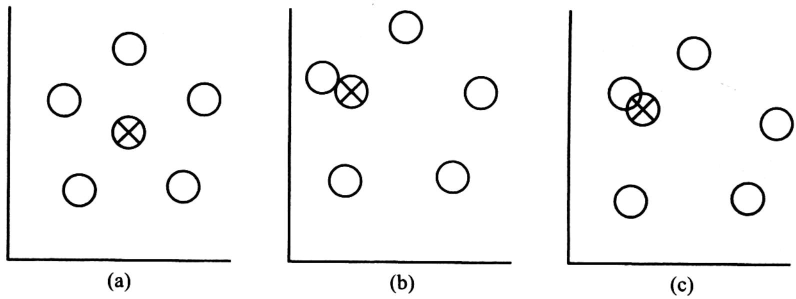


図 11.12　1つの原子が「動きまわり」他は静止したままのような配置の例を示している．

大きな勾配があるからだ．いいかえれば，2つの原子が非常に近接している配置は起こりそうになく，基底状態で最もありそうなのは全ての原子がおおよそ均等に分布している配置である（図 11.12 (a)）．

このようにして，φ は対称で常に正の実数であり，原子が均等に分布しているときに最大で，原子がどこかで塊となっているとき最小となるということが導かれた．これらの条件を満たす式の1つは，

$$\varphi = \exp\left[-\sum_{ij} f(r_{ij})\right] = \prod_{ij} F(r_{ij}) \tag{11.9}$$

である．ここで r_{ij} は原子 i と j の距離であり，F は図 11.13 で近似的に与

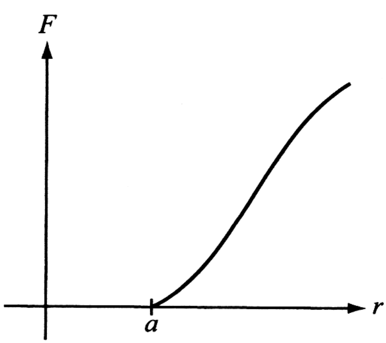


図 11.13　式 (11.9) の関数 F.

えられる．F を図 11.13 に合うような簡単な関数，例えば $F = 1 - a/r_{ij}$ で近似することもある．φ は 1 つの関数 F で表すことができるので，F を決めるのになぜ変分原理を用いないのかと当然疑問に思うだろう．その理由は，$3N$ 個の変数に関する積分を F を用いて簡単には表せないからだ．

基底状態に縮退がないということは，全ての粒子が同種であるとき，**いかなる**多粒子系においてもそれが対称な状態であることを意味することに注意しよう．というのは，粒子が同種であるとき，ハミルトニアンはいかなる置換 P に対しても不変であり，よって $\varphi(P\boldsymbol{R})$ は $\varphi(\boldsymbol{R})$ が基底状態であれば，やはり基底状態となる．しかし，縮退がないので，

$$\varphi(P\boldsymbol{R}) = \alpha_P \varphi(\boldsymbol{R})$$

となり，$\varphi(P\boldsymbol{R})$ は（φ のいかなる値に対しても）常に正の実数であるので $\alpha_P = 1$ を得る．よって φ は完全に対称である（この波動関数は統計性によって依然許されないこともありうることを忘れないように）．

励起状態：超流動の説明　再び，より簡単なボース粒子系との類推で，第 1 励起状態の波動関数 ψ は節を 1 つ持っていて，対称であるはずである．φ は常に正で $\int \varphi\psi\, d^{3N}\boldsymbol{R} = 0$ なので，ψ は全ての配置のうちの半分に対して正，残りに対しては負であるはずである．ここで，フォノン**のみ**が低エネルギー励起であるという，超流動に関する最も重要な主張に到達する．フォノンは圧縮による励起状態である，あるいは密度の変化をもたらす，各々の原子の小さな変位を伴った状態である．フォノンが低いエネルギーを持つためには，密度の揺らぎが長距離にわたっている必要性がある．つまり，フォノンは長い波長を持っていなければならない．主要な問題は，フォノン以外の状態がなぜそのような低いエネルギーを持たないのかを理解することである．

いま，ψ をフォノン状態でないと仮定すると，φ およびフォノン状態と直交していなければならない．これが何を意味するかというと，ψ は大域的な密度の変化を伴わないような配置の変化によって正から負へ値が変わらなければならないということだ．もし，ψ が低いエネルギーを持っているのなら，この正から負への値の変化は非常に緩やかでなくてはならず，よって原子の長距離の「移動」を伴っていなければならない．だが，粒子は互いに区別不

能で，ボース統計に従うから，そのような移動はありえない！

ここで，11.2 節で最初に引用した参考文献から引用する[8].

> 関数 ψ がある原子配置に対して正の最大値をとるとする．この配置を A と呼び，この特定の原子位置を α サイトと呼ぶ．この α サイトでは原子同士が重ならないよう十分間隔が空いており，さらに大域的にはおおよそ一様な密度になっていると考えられることはすでに述べた．同様に ψ が負で絶対値が最大の値をとる配置を B と呼び，その原子位置を β サイトとする．ここで B を可能なだけ A と異なるものにしたい．A から B へ移るときできるだけ長距離にわたる調整が必要になるようにしたい．そうでなければ，ψ はあまりに急速かつ容易に正から負へ変化し，この波動関数は大きな勾配を持ち，この状態のエネルギーは最低にはならない．
>
> A から B へ移るのに大きな変位が必要になるようにしてみよう．最初，諸君はそれは簡単であると思うかもしれない．例えば（図 11.14），配置 A で液体の入った箱の左側の原子のいくつかをとってそれらを箱の反対側に移動させ，その結果得られる配置を B とする．これの難点の 1 つは，ある原子を一方の端から他方へ移動すると，空孔が 1 つ左側に残り，右側に余分な原子が 1 個つけ加わることだ．これは，密度の変化を意味している．これを避けるために，同時にもう 1 個，他の原子をとって右から左に動かすことを考えてみる．この際，多くの空隙が生成され，原子が狭い空間に押し込まれることにもなるが，これらは近接する数個

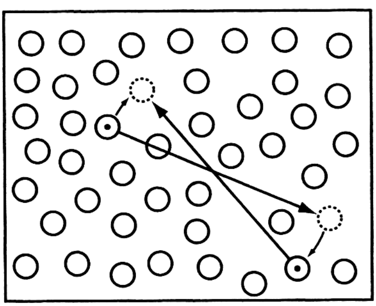


図 11.14　原子の大きい変位（長い矢印）により生ずる 2 つの配置（実線と点線）は，原子の同一性によって，実際はずっと小さな原子位置の調整（短い矢印）によって達成できる（11.2 節の参考文献より）.

8 ［原注］R.P. Feynman, *ibid.*

の原子位置を少し調整することにより，平滑化されるとする．この容器の大きさに等しい2個の原子の移動，つまり，1個は左から右へ，もう1個は右から左への移動は，明らかに大きな変位であり，B と A は大きく異なるように見える．しかし，実際はそうではない．

全ての原子は同一であると考えなければならない．したがって，振幅はどの原子がどれというようなことには依存しない．原子を単に交換するだけで ψ を変えることはできない．大きな変位は2段階で達成できる．まず第1段階として α サイトにある原子を最終的な配置 B での占有位置に最も近くなるように交換する．この段階では ψ は変化しない．というのは，全ての原子は依然として α サイトと同じ位置にいるからである．それから小さな補正によって配置 B へ変化させる．この際，どの原子も原子間隔の半分以上移動することはない．この小さな移動によって，ψ は急速に正から負へ変化しなければならず，エネルギーは決して小さくない．波動関数は原子の交換によって変化しないので，配置 B を配置 A から大きく異なるものにはできない．(フォノンを除いて) 非常に低いエネルギーの励起状態が現れることは全くありえない．

フォノンの場合は，ψ の符号が変化すると共に密度分布が変化するような配置を考える．密度の変化は原子の交換によっては達成できない．これがボース統計がフォノン状態には影響しない理由である．だが，そのせいで，フォノン状態はこの系の孤立した最低エネルギー状態として残り，比熱は，デバイの T^3 則に従って T がゼロに近づくにつれゼロに近づく．これが，液体ヘリウムの性質を理解する上で最も重要な主張である[9]．

11.4 フォノンとロトン

いままで，大域的な密度変化は長波長のフォノンであると仮定してきた．これが正しいことは以下のようにして分かる．

$\rho(\boldsymbol{R})$ を液体ヘリウムの密度とする．そうすると，$\rho(\boldsymbol{R})$ のフーリエ変換によって $\rho(\boldsymbol{R}) = \sum_{\boldsymbol{K}} q_{\boldsymbol{K}} e^{-i\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{K}}$ および

$$H = \sum_{\boldsymbol{K}} \frac{1}{2}(\dot{q}_{\boldsymbol{K}}^2 + C^2 K^2 q_{\boldsymbol{K}}^2) \tag{11.10}$$

---

9 ［原注］R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **91**, 1291, 1301 (1953); **94**, 262 (1954). R.P. Feynman and M. Cohen, *Phys. Rev.* **102**, 1189 (1956). R.P. Feynman, *Progress in Low Temperature Physics* (edited by C.J. Gorter), ch. II, (1955).

を得る．これは，角周波数 $\omega = KC$ であるような $3N$ 個の独立な調和振動子（基準振動）からなるハミルトニアンである．各々のモードは量子化されており，慣例に従って，$\boldsymbol{K}$ 番目のモードがエネルギー $E_{\boldsymbol{K}} = \hbar KC(n+\frac{1}{2})$ に励起されると，角周波数 KC のフォノンが n 個あるということにする．独立した振動子の集合からなる基底状態の波動関数は，

$$\chi_{\mathrm{gs}} = \prod_{\boldsymbol{K}} \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{q_{\boldsymbol{K}}^2}{KC}\right] = \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{K}}\frac{q_{\boldsymbol{K}}^2}{KC}\right] \tag{11.11}$$

となる．

1 個の運動量 $\hbar\boldsymbol{K}$ のフォノンによる低エネルギー励起は，

$$\chi_{\boldsymbol{K}} = \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{K}'\neq\boldsymbol{K}}\frac{q_{\boldsymbol{K}'}^2}{K'C}\right)q_{\boldsymbol{K}}\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{q_{\boldsymbol{K}}^2}{KC}\right) = q_{\boldsymbol{K}}\chi_{\mathrm{gs}} \tag{11.12}$$

で与えられる．しかし，液体ヘリウムの場合，χ_{gs} は短距離の詳細を含んでいないため，真の基底状態の波動関数ではない．例えば，2 つの原子は重なることがないなどといった情報はこの波動関数には含まれていない．φ を短距離因子も考慮した，真の基底状態であるとする．すると，式 (11.12) との類推から，真の低エネルギー励起 $\psi_{\boldsymbol{K}}$ は，

$$\psi_{\boldsymbol{K}} = q_{\boldsymbol{K}}\varphi \tag{11.13}$$

で与えられる．ここでは，長距離の密度揺らぎについて議論しており，K は小さいとしている．演算子 $\rho(\boldsymbol{R})$ は $\rho(\boldsymbol{R}) = \sum_i \delta(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_i)$ であるから，

$$q_{\boldsymbol{K}} = \int \rho(\boldsymbol{R})e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}}\,d^3\boldsymbol{R} = \sum_j e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_j} \tag{11.14}$$

が得られ，さらに式 (11.13) と (11.14) から，

$$\psi_{\substack{\text{小さい}\boldsymbol{K}\text{の}\\ \text{フォノン}}} = \left(\sum_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i}\right)\varphi \tag{11.15}$$

となる．実際は，式 (11.10) の代わりに

$$\rho(\boldsymbol{R}) = \sum_{\boldsymbol{K}}(q_{\boldsymbol{K}}\sin\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R} + q'_{\boldsymbol{K}}\cos\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R})$$

と書く必要があり，その結果，

$$H = \sum_{\boldsymbol{K}} \left[\left(\frac{\dot{q}_{\boldsymbol{K}}^2}{2} + \frac{\dot{q}_{\boldsymbol{K}}'^2}{2} \right) + \frac{1}{2} C^2 K^2 (q_{\boldsymbol{K}}^2 + q_{\boldsymbol{K}}'^2) \right]$$

となる．1粒子励起状態は $\psi_{\boldsymbol{K}} = q_{\boldsymbol{K}}\varphi$ と $\psi'_{\boldsymbol{K}} = q'_{\boldsymbol{K}}\varphi$ である．そうすると，$\psi'_{\boldsymbol{K}} + i\psi_{\boldsymbol{K}}$ もフォノンが1つある状態を表しており，これは $(\sum_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i})\varphi$ に等しい．式(11.15)はなぜ1つの原子が，液体ヘリウムの中を動いていくような，フォノンによらない低エネルギーの励起が起こりえないかを理解する手助けとなる．そのような励起の波動関数は $e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i}\varphi$ であり，これは対称ではない．これを，何も考えずに対称化すると，$\sum_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i}\varphi$ となって，これはフォノン励起を表す．しかしながら，$1/K$ が原子間隔 a 程度であれば，(対称化された）波動関数 $\sum_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i}\varphi$ を得ることができる．そのような励起に伴うエネルギーは，

$$E = \hbar^2 K^2/2m \sim \hbar^2/2ma^2$$

となり，これは1個のロトンを励起するときのエネルギーに非常に近い．

ロトン：より高エネルギーの励起　ここまでの議論で，フォノンによらない低エネルギー励起は起こりえないということを知った．つまり，密度を変えない長距離の原子の移動は**不可能**である．そこで，ここでは密度を変えることなく，可能なかぎりゆっくりとその符号を正から負へ変化させるような，そして必然の結果として短距離の原子の移動のみを含むような波動関数 ψ を作ることを試みる．

再び A を ψ が正の最大値をとる配置とし，B を ψ が負で絶対値が最大となる配置とする．配置 A の原子の位置を α サイトとし，B のそれを β サイトとする．A から B への変化は各々の原子の移動としては小さいが，全体としては可能なかぎり大きな移動を伴っていなければならない．配置 A の α サイトは均等に配置されているはずで，B 配置の β サイトについても同様であるということは以前の議論で分かっている．この条件は，図11.15にあるように β サイトは α サイトの間にあることを意味している．

しばらくの間，各々の原子は α サイトか β サイトのどちらかにあると仮定し，この2種類の原子位置にいる原子数をそれぞれ N_α, N_β とする．そうす

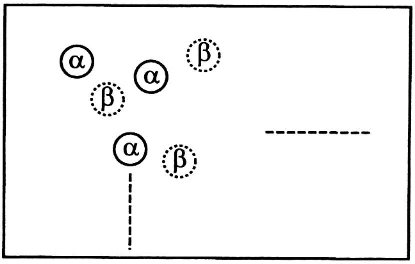


図 11.15 この図の配置では，β サイトは，α サイトの間にある．

ると $\psi = (N_\alpha - N_\beta)\varphi$ は，配置 A に対して正の最大値を，配置 B に対して負の最小値をとり，A から B へ滑らかに変化する．$\boldsymbol{R}_i$ が α サイトのどれか 1 つにあるとき $+1$, $\boldsymbol{R}_i$ が β サイトのどれか 1 つにあるとき -1 になるような関数 $f(\boldsymbol{R}_i)$ を定義すると，ψ は数学的に

$$\psi = \left(\sum_i f(\boldsymbol{R}_i)\right)\varphi \tag{11.16}$$

と表現できる．

中間的な位置（つまり，$\boldsymbol{R}_i$ が α と β サイトの間にあるような位置）に対して，もし $f(\boldsymbol{R}_i)$ が極限値 $+1$ と -1 の間を滑らかに変化するような関数であるとすると，ψ も滑らかに変化する．

最もよい $f(\boldsymbol{R})$ を求めるため，変分原理を用いたい．

$$\psi = \sum_i f(\boldsymbol{R}_i)\varphi = F\varphi, \qquad F = \sum_i f(\boldsymbol{R}_i) \tag{11.17}$$

とおく．最小化すべきエネルギー積分は，

$$\langle E\rangle = \frac{\int [\sum_i (\hbar^2/2m)|\nabla_i\psi|^2 + \sum V|\psi|^2]\, d^{3N}\boldsymbol{R}}{\int |\psi|^2\, d^{3N}\boldsymbol{R}} \tag{11.18}$$

である．$\psi = F\varphi$ のとき，この積分を（φ を実数とし，φ が無限遠でゼロであると仮定しているが）かなり一般的に成り立つ興味深い形に書くことができる．式 (11.18) で ψ を $F\varphi$ におきかえると，

$$\langle E\rangle = \Bigg\{ \sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\bigg[\int |F|^2(\nabla_i\varphi)(\nabla_i\varphi)\, d^{3N}\boldsymbol{R} + \int (F^*\nabla_i\varphi)\varphi(\nabla_i F)\, d^{3N}\boldsymbol{R}$$

$$+\int(F\nabla_i\varphi)\varphi(\nabla_i F^*)\,d^{3N}\boldsymbol{R}+\int\varphi^2|\nabla_i F|^2\,d^{3N}\boldsymbol{R}\Big]$$

$$+\sum\int V|F|^2\varphi^2\,d^{3N}\boldsymbol{R}\Big\}\Big/\int|F|^2\varphi^2\,d^{3N}\boldsymbol{R} \quad (11.19)$$

を得る．式 (11.19) で，右辺の最初の積分を部分積分して，$H\varphi=E_0\varphi$ を代入すると，最終的に

$$\varepsilon\equiv\langle E\rangle-E_0=\frac{\sum_i\int(\hbar^2/2m)|\nabla_i F|^2\rho_N\,d^{3N}\boldsymbol{R}}{\int|F|^2\rho_N\,d^{3N}\boldsymbol{R}} \quad (11.20)$$

となる．ここで，

$$\rho_N(\boldsymbol{R}_1,\ldots,\boldsymbol{R}_N)=\varphi^2(\boldsymbol{R}_1,\ldots,\boldsymbol{R}_N) \quad (11.21)$$

である．

明らかに ρ_N は与えられた配置の確率である．ε は励起のエネルギーで，E_0 は基底状態のエネルギーである．

ここで，再び液体ヘリウムの問題の詳細に戻る．$F=\sum_i f(\boldsymbol{R}_i)$ であり，f の最適値を求めるため式 (11.20) を最小化したい．式 (11.20) の分母は，

$$\int|F|^2\rho_N\,d^{3N}\boldsymbol{R}=\sum_{i,j}\int f^*(\boldsymbol{R}_i)f(\boldsymbol{R}_j)\left[\int\rho_N\prod_{k\neq i,j}d^3\boldsymbol{R}_k\right]d^3\boldsymbol{R}_i\,d^3\boldsymbol{R}_j$$
$$=N\rho_0\int f^*(\boldsymbol{R}_1)f(\boldsymbol{R}_2)g(\boldsymbol{R}_1-\boldsymbol{R}_2)\,d^3\boldsymbol{R}_1\,d^3\boldsymbol{R}_2 \quad (11.22)$$

となり，ここで，

$$N\rho_0 g(\boldsymbol{R}_1-\boldsymbol{R}_2)=\sum_{i,j}\int\delta(\boldsymbol{R}'_i-\boldsymbol{R}_1)\delta(\boldsymbol{R}'_j-\boldsymbol{R}_2)\rho_N\,d^{3N}\boldsymbol{R}'$$

である．φ は $\int\rho_N\,d^{3N}\boldsymbol{R}=1$ となるように規格化されている．ρ_0 は液体ヘリウムの基底状態における数密度であり，$g(\boldsymbol{R}_1-\boldsymbol{R}_2)$ は，$\boldsymbol{R}_1$ に原子があるときに $\boldsymbol{R}_2$ に原子を見いだす単位体積あたりの確率である．式 (11.20) の分子は，

$$\sum_i\int\frac{\hbar^2}{2m}|\nabla_i F|^2\rho_N\,d^{3N}\boldsymbol{R}=N\rho_0\frac{\hbar^2}{2m}\int|\nabla f(\boldsymbol{R})|^2\,d^3\boldsymbol{R} \quad (11.23)$$

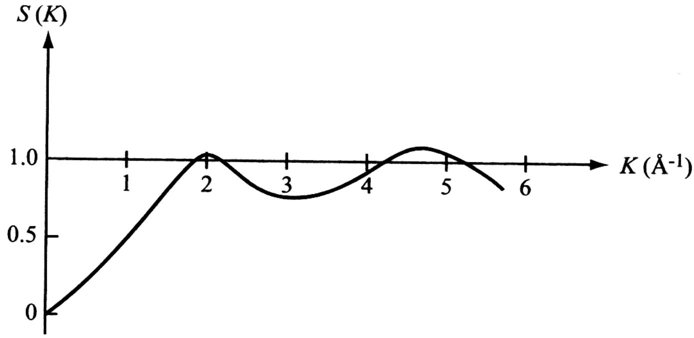


図 11.16 液体ヘリウムの中性子散乱の構造因子の実験結果.

のように書くことができる. 式 (11.20) は,

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2/2m \int |\nabla f(\boldsymbol{R})|^2\, d^3\boldsymbol{R}}{\int f^*(\boldsymbol{R}_1)f(\boldsymbol{R}_2)g(\boldsymbol{R}_1 - \boldsymbol{R}_2)\, d^3\boldsymbol{R}_1\, d^3\boldsymbol{R}_2} \tag{11.24}$$

のように書きかえることができる. ε を最小化するため, 変分を $\delta\varepsilon = 0$ とおくことにより, 微積分方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 f(\boldsymbol{R}) = \varepsilon \int g(\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}')f(\boldsymbol{R}')\, d^3\boldsymbol{R}' \tag{11.25}$$

を得る. 式 (11.25) の解は $f(\boldsymbol{R}) = e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}}$ である.

$$\psi = \left(\sum_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i}\right)\varphi \tag{11.26}$$

となり,

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2mS(\boldsymbol{K})} \quad \text{で, ここで} \quad S(\boldsymbol{K}) = \int e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}} g(\boldsymbol{R})\, d^3\boldsymbol{R} \tag{11.27}$$

である. $S(\boldsymbol{K})$ は液体ヘリウムの中性子散乱の構造因子であり, 実験で測定可能である (図 11.16). 式 (11.27) からこれは $g(\boldsymbol{R})$ のフーリエ変換であり, 基底状態において, ある原子から $\boldsymbol{R}$ だけ離れた位置に原子を見いだす, 単位体積あたりの確率である.

運動量の異なる状態は直交するので, 式 (11.27) のエネルギーは最小値を与える K の近傍のみでなく, 少し離れたところでも意味を持つ. 式 (11.27)

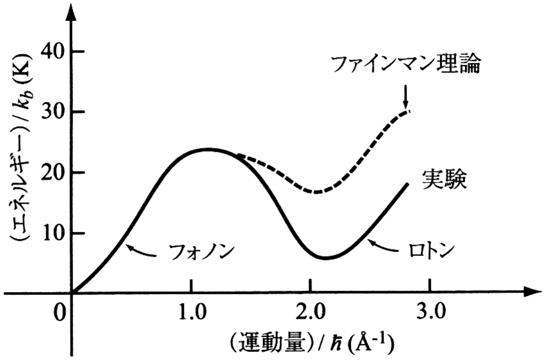


図 11.17　実験および理論による励起曲線 [Feynman, *Progress in Low Temperature Physics* (1955)].

の導出過程において，a を原子間隔として $K \sim 2\pi/a$ （つまり，K は大きい）と仮定したが，$\psi = (\sum_i f(\boldsymbol{R}_i))\varphi$ が十分よい波動関数であるかぎり，ここでの解析は全ての K に対して有効である．しかし，式 (11.15) から分かるように，小さい K では，$\psi = (\sum_i f(\boldsymbol{R}_i))\varphi$ はフォノンを表していて，非常によい波動関数である．よって，式 (11.26) と (11.27) の結果は K の全ての範囲で有効である．式 (11.27) と図 11.16 より $\varepsilon(\boldsymbol{K})$ を描くことができる．

$K = 1/a$ に極小が現れ，この領域の励起はロトンによるものである．

興味深いことに，励起エネルギー曲線（図 11.17）は，入射運動量 $\hbar\boldsymbol{K}$ の散乱中性子の被るエネルギー損失を測定することにより直接決定することができる．与えられた散乱角に対し，最小のエネルギー損失があり，それが 1 粒子励起のエネルギー $\varepsilon(\boldsymbol{K})$ である．

11.5　ロトン

ロトンは滑り台を滑る子供の集団に例えてみることができる．滑り台は図 11.18 の AB の部分である．滑り降りた子供たちはぐるっと回って，再び滑りに行く．

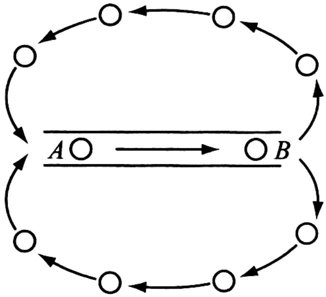


図 11.18　ロトンにおける運動の概念図.

この流れの復帰の部分は[10], 11.4 節の式 (11.26) のロトンの波動関数

$$\psi = \left(\sum_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i} \right) \varphi_{\text{基底状態}} \tag{11.28}$$

には考慮されていないが, 次のようにして導くことができる. 式 (11.28) のロトンから波束を作ると, 局在化した励起を得る. この局在化した波束は動かない. というのは, ロトン状態の群速度は図 11.17 で分かるとおりゼロである（$d\varepsilon/dk = 0$ となっている）からである. この局在化した励起は運動量 $\hbar\boldsymbol{K}$ を伴っている. ロトンに対し, 確率の流れの密度 $\boldsymbol{j}$ を計算すると, これがゼロでないこと, つまり,

$$\boldsymbol{j} \neq \boldsymbol{0} \tag{11.29}$$

が分かる. そういうわけで, 図 11.19 に示すような描像になっている. 局在化した領域内では $\boldsymbol{j} \neq \boldsymbol{0}$ でその外では $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{0}$ であることが分かる. 確率の流れは保存しなければならないので, これはシュレーディンガー方程式と矛盾する.

この問題点は, 波束に対するゆっくりとした流れの復帰を考えれば, 回避できる（図 11.20）. これは, 数学的には, 式 (11.28) を

$$\psi = \left(\sum_i \exp\left[i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i + \sum_{j(\neq i)} f(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j) \right] \right) \varphi_{\text{基底状態}} \tag{11.30}$$

10 ［訳注］バック・フロー (back flow) とも呼ばれる.

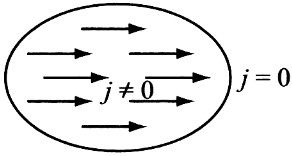


図 11.19　ロトンの波束.

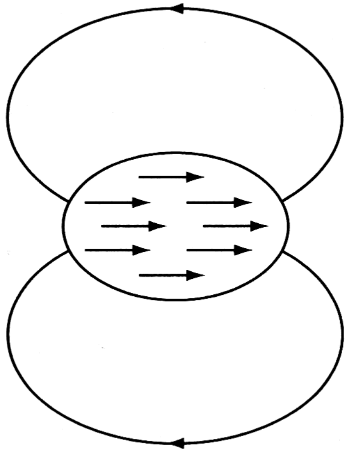


図 11.20　確率の流れの保存.

のような形に改良し，$f(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)$ の最適の関数形を求めれば達成される．変分を実行すると，最適の関数形は，

$$\psi=\sum_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i}\left(1+\alpha\sum_{j(\neq i)}\frac{i\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)}{|\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j|^3}\right)\varphi_{\text{基底状態}} \tag{11.31}$$

のように求められる[11]．これは確率の流れを保存する．

図 11.18, 11.20 から推察されるように，ロトンは図 11.21 にあるような古典論の煙の輪に似ている．しかし，1つ異なるところがある．すでに述べたように，煙の輪は動くがロトンは動かない．輪の向かい合った渦同士は引き合

[11] ［訳注］式 (11.30) で，$f(\boldsymbol{R})=i\alpha(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R})/R^3$ として，$e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i+\sum_j f(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)}\approx e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i}[1+\sum_j f(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)]$ と近似している．詳細は，R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **102**, 1189 (1956) を参照.

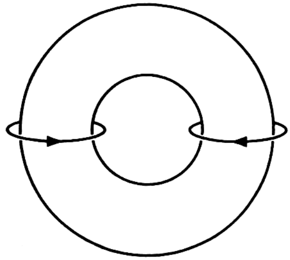


図 **11.21** ロトンは理想的な煙の輪と同じ形をしている.

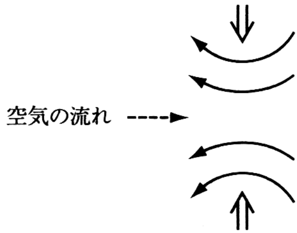


図 **11.22** 煙の輪の向かい合った渦同士は引き合うが, 輪自身の移動によりつり合いが保たれる.

うので (図 11.22), もう 1 つ重要な違いがある. それは, 煙の輪の場合は, これを通り抜ける空気の流れと引力とがつり合い, よって点になるまで縮むことはないということだ. ロトンの場合は動かないので, 輪の直径は原子程度の大きさまで縮む.

図 11.18 の位置 A にある原子が位置 B に移動すると, 状態は元に戻る. これから, $e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i}$ の中の $\boldsymbol{K}$ についての条件が導かれる. K は, a を平均原子間距離とすると, $1/a$ 程度である. これは図 11.17 の曲線と一致する. よってロトンは, およそ

$$p = h/a, \qquad v = h/ma \tag{11.32}$$

の運動量および速さを持っている. 複数のロトンがあるとそれらは相互作用する. 相互作用は高温で重要となる. ランダウとカラトニコフ (Khalatnikov)[12]は

[12] [原注] 議論の詳細と参考文献は, I.M. Khalatnikov, *An Introduction to the Theory of Superfluidity*, W.H. Benjamin (1965) を参照のこと.

フォノン–フォノン，フォノン–ロトン，ロトン–ロトンの散乱断面積を考慮した動的な理論により，第 1 および第 2 音波の減衰を計算した．

11.6　臨界速度

運動量 $\boldsymbol{p}$ を持った励起を 1 つ生成するのに必要なエネルギーを求めよう．速度 $\boldsymbol{V}$，質量 M の物体が励起状態を生成し，結果として速度が $\boldsymbol{V}'$ になったとしよう．運動量の保存から，

$$M\boldsymbol{V} = M\boldsymbol{V}' + \boldsymbol{p}$$

となり，この物体の運動エネルギーは，

$$\frac{1}{2}MV'^2 = \frac{1}{2}MV^2 - \boldsymbol{V}\cdot\boldsymbol{p} + \frac{p^2}{2M} \tag{11.33}$$

となる．励起状態のエネルギーを $\varepsilon(\boldsymbol{p})$ とおく．励起状態は，

$$\frac{1}{2}MV^2 > \frac{1}{2}MV'^2 + \varepsilon(\boldsymbol{p})$$

でなければ生成することができない．よって，大きい M について

$$\varepsilon(\boldsymbol{p}) < \boldsymbol{V}\cdot\boldsymbol{p} - \frac{p^2}{2M} \approx \boldsymbol{V}\cdot\boldsymbol{p} \tag{11.34}$$

となる．

励起を 1 つ生成するのに必要な臨界速度は，図 11.23 に示されているように，$\varepsilon(p)$ 曲線へ原点から接線を描くことにより求めることができる．

この条件から計算した臨界速度はおよそ 60 m/sec となる．

液体ヘリウムは小さな摂動で励起されないから，これが液体ヘリウムが超流体となる理由といえるだろう．この説明は定性的には満足できるように思われるが，実際はおよそ 1 cm/sec 程度の速さで励起が引き起こされる．ここで視点を 180 度転換し，なぜ液体ヘリウムがそのような小さな速さで励起できるのか，その理由を考えなければならない．

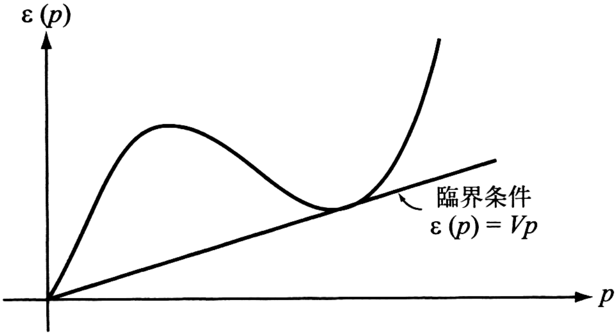


図 11.23 臨界速度は $\varepsilon(p)$ 曲線への原点からの接線の傾きから求まる.

11.7 超流体における渦なし流れ[13]

液体ヘリウム全体が速度 $\boldsymbol{V}$ で運動をしているとき，波動関数は,

$$\psi = \exp\left(i\frac{m}{\hbar}\sum_i \boldsymbol{V}\cdot\boldsymbol{R}_i\right)\varphi_{基底状態} \tag{11.35}$$

となる．式 (11.35) と式 (11.15) のロトンあるいはフォノンの波動関数との違いに注意しよう．式 (11.35) の指数部分は次のように解釈できる.

$$\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{R}_{重心} = Nm\boldsymbol{V}\cdot\left(\sum_i \boldsymbol{R}_i/N\right) = m\boldsymbol{V}\cdot\sum_i \boldsymbol{R}_i \tag{11.36}$$

であり，ここで，$\boldsymbol{P}$ は系全体の運動量，$\boldsymbol{R}_{重心}$ は重心座標，N はこの系の粒子数である.

超伝導の場合と同様に，速度が一様でない場合は,

$$\psi = \exp\left[i\sum_i \theta(\boldsymbol{R}_i)\right]\varphi_{基底状態} \tag{11.37}$$

と仮定する．$\boldsymbol{R}$ における速度場 $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{R})$ は $\theta(\boldsymbol{R})$ から,

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{R}) = \frac{\hbar}{m}\nabla\theta(\boldsymbol{R}) \tag{11.38}$$

を用いて求められる.

---

13 ［訳注］渦なし流れ (irrotational flow) は「非回転流れ」とも呼ばれ，速度場の回転 (curl) がゼロ ($\nabla\times\boldsymbol{V}=\boldsymbol{0}$) であるような流れのことである.

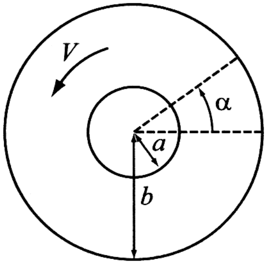


図 11.24 2 重連結領域を循環する速度場 $\boldsymbol{V}$.

式 (11.38) から

$$\nabla \times \boldsymbol{V}(\boldsymbol{R}) = \boldsymbol{0}$$

となるのが分かるので，系が単連結であれば回転はない．系が 2 重連結の場合，図 11.24 に描かれているような循環する $\boldsymbol{V}$ が可能である．

$$\theta = k\alpha$$

とする．θ をこのように選ぶと，$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{R})$ は半径に対し垂直で，その大きさが

$$V = \frac{\hbar k}{mr}$$

となる．k は波動関数が 1 価でなければならないという条件から整数に制限され

$$\begin{aligned} \theta &= n\alpha, \\ V &= \frac{\hbar}{mr} n \end{aligned} \tag{11.39}$$

および

$$\oint \boldsymbol{V} \cdot d\boldsymbol{s} = 2\pi \frac{\hbar}{m} n$$

となる[14]．量子化の単位は，

$$2\pi \frac{\hbar}{m} = 2\pi \times 1.5 \times 10^{-4}\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{sec}$$

14 ［原注］渦糸の量子化はオンサーガーにより最初に提案された．L. Onsager, *Nuovo Cimento* **6**, Suppl. 2, 246 (1949).

である．この流れのエネルギーはどうなるだろうか？ もし，ρ_0 が $1\,\mathrm{cm}^3$ あたりの液体ヘリウムの数密度であるとすると，($n=1$ のときの) 運動エネルギーは，

$$(\text{運動エネルギー}) = \frac{1}{2}\int_a^b \rho_0 m \left(\frac{\hbar}{mr}\right)^2 2\pi r\,dr L \tag{11.40}$$

となる．ここで，a と b は図 11.24 に示されている半径であり，L は液体の深さである．よって，

$$\begin{aligned}(\text{単位長さあたりの渦糸のエネルギー}) &= \rho_0 \pi \frac{\hbar^2}{m} \log\left(\frac{b}{a}\right) \\ &\cong 10^{-8} \log\left(\frac{b}{a}\right)\ \mathrm{erg/cm}\end{aligned} \tag{11.41}$$

となる．ここで，$\rho_0 = (3.6)^{-3}\text{Å}^{-3} \approx \frac{1}{45}\,\text{Å}^{-3}$ を用いた．原子サイズの構造を無視して，表面張力のある古典論的な連続な液体を仮定すると，1 つの渦糸が表面張力に抗して形成する穴の半径は，0.4 Å しかないという計算結果になる．これは，ヘリウム液体中には実際は穴がないということを意味している．

式 (11.41) から，渦糸のエネルギーを評価することができる．原子間隔程度になると速度に対する公式は意味を失う（ことと渦糸の中心付近では密度が低い）ことから，式 (11.40) の積分の下端 a は原子間隔程度と考えられる．正確な a を計算するには難しい量子力学の問題を解く必要がある．ほとんどの場合，b/a は非常に大きく，その対数は a の精度に対して敏感でなくなるぐらい大きい．そういうわけで，この値を見積もるための詳細な計算は行わず，単に原子間隔に近い値を選ぶことにする．ここでは，$a = 4.0\,\text{Å}$ としておく．

11.8 超流体の回転[15]

回転する缶の中の液体ヘリウムについて考えよう（図 11.25）．実際には，この状態は缶に入った固体ヘリウムから始めることで定義されている（0 K

[15] ［原注］R.P. Feynmam, chapter II in vol. I *Progress in Low Temperature Physics*, edited by Gorter (1955).

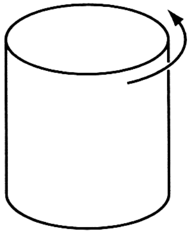


図 11.25　回転する缶に入ったヘリウム.

で 25 気圧より大きい圧力下）．まず，固体ヘリウムを回転させ，圧力から解放して融解させる．すると，液体ヘリウムは最初に与えられた角運動量で回転している，このヘリウムの終状態は一体何なのか？ この回転しているヘリウムの最低エネルギー状態について考えよう．

ある**与えられた角運動量**を持った系に対して，角速度 $\boldsymbol{\omega}$ が液体全体にわたって一定であれば，運動エネルギーは最低である．しかし，この運動は，$\nabla \times \boldsymbol{V} = 2\boldsymbol{\omega}$ ということから回転があり，液体ヘリウムのどの小さい部分を回転した状態にするにしても，大きなエネルギーが必要だ（式 (11.41)）．仮にこのヘリウムを回転している剛体と考えると，理にかなった回転エネルギーを得るが，ヘリウムは剛体とはみなせない．原子同士が固く結びつくように強制するためのエネルギーは非常に高く，いたるところで $\nabla \times \boldsymbol{V_S} \neq \boldsymbol{0}$ となるような一様回転のエネルギーを計算しようとすれば，これを考慮しなければならない．上の推論が正しいかどうかを確かめる簡単な方法は，調和ポテンシャル中の質量 m の 2 つの原子を考えることである．1 つの原子の励起エネルギーは，

$$\hbar\omega = \hbar\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$$

である．しかし，原子同士が固く結びついているなら，エネルギーは $\hbar(k/2m)^{1/2}$ となり，見かけ上は，2 つめの原子が存在すると励起エネルギーが低くなる．このパラドックスは原子同士を結びつけるにはエネルギーが必要であることに気づけば解消する．限られたエネルギーしかないのなら，基底状態では液体ヘリウムのほとんどの部分が静止していなければならない．つまり，ある不連続な部分を除いて，ほとんどどこでも局所的な角運動量がゼロ，

すなわち $\nabla \times \boldsymbol{V} = \mathbf{0}$ となる．次に，励起状態が角運動量を担っていると仮定してみる．つまり，液体ヘリウムは 0 K においてさえロトンやフォノンのような励起を伴っているとする．励起の数と種類は，与えられた角運動量の大きさに対してエネルギーを最小化することにより求まる．このエネルギーは，1 秒間におよそ 1 rad 回転する寸法が cm 程度の容器に対して，同じ角速度で回転する剛体のエネルギーのおよそ 10^4 倍であるという結果になる．このようなモデルは受け入れられない．

与えられた角運動量に対して，さらに低エネルギーの状態を得るために，今度は，速度場が部分的に不連続な場合について考えてみる．11.7 節で調べたように，液体ヘリウムの中心に穴があれば循環が存在できる．よって，11.7 節で考察したように，液体ヘリウムが穴のまわりで一定の循環を伴った渦を形成しているというのが，ここで提案する 1 つの解である．速さは距離に逆比例して変化するので，遠心力により，液体ヘリウムを排除した穴を維持できるほど中心付近で大きな値になる．この状態のエネルギーは，まだかなり剛体の運動エネルギーに比べ高い．というのは，（固体の場合のように）速さが中心からの距離に比例して増えるのではなく，半径が増すほど減少していくからである（式 (11.39)）．それでも，上で提案した励起を伴った連続な速度場の場合に比べ，このエネルギーは何桁も小さい．

いったん，V が連続である必要がないという可能性を認めてしまえば，もっとエネルギーの低い状態を考えることができる．渦が中心に 1 つだけあるのでなく，いくつかの渦があると仮定する．例えば，中心の渦以外にいくつかの渦が，おおよそ容器の半径 R の半分である半径 $R/2$ の円周上に分布していて，図 11.26 に示されているように，全て同じ方向に回転しているとしよう．$R/2$ にある渦の数が多いと，この状態は渦層に似ており，$R/2$ の内側から外側へ移動すると接線速度に飛びができる（図 11.27）．この改良された速度分布によるエネルギーの利得は，付加的な穴を作るのに必要なエネルギーを補償するに余りある大きさになるだろう（そして，さらに，中心の渦は，それほど大きくかつ強力である必要もない）．

このような方法で，次々と渦を増やしていけば，渦が増すほど常にエネルギーが低下すると，すぐに気がつく．しかし，これには限界がある．渦の強さの量子化により，最小の渦は循環 $2\pi\hbar/m$ を持っている．多くの最小の強

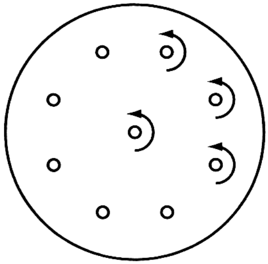


図 11.26　容器を上から見た図．渦が全て同じ方向に回転している．

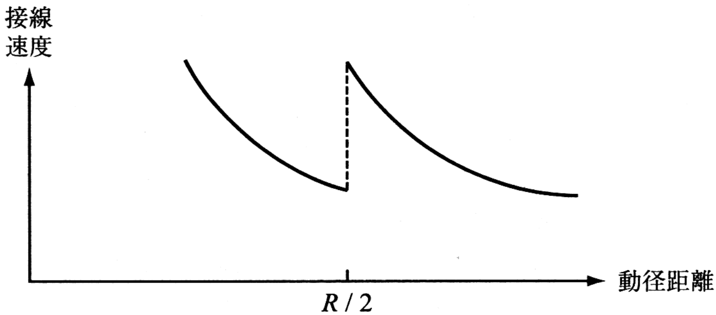


図 11.27　接線速度の $R/2$ における飛び．

さの渦糸（これを「単位渦糸」と呼ぶ）が液体ヘリウム全体にわたり，ほとんど一様な密度で整列しているとき，エネルギーが最低になる．渦糸は全て回転軸に対して平行である．速度の回転 $(\nabla \times \boldsymbol{V})$ は単位面積あたりの循環で，$\nabla \times \boldsymbol{V} = 2\boldsymbol{\omega}$ なので，ω の単位を rad/sec として（ストークス (Stokes) の定理より）単位面積あたり，

$$2\omega \frac{m}{2\pi\hbar} = 2.1 \times 10^3 \omega \ \ (\text{渦糸の数})/\text{cm}^2 \tag{11.42}$$

だけの渦糸がある．$\omega = 1\,\text{rad/sec}$ の場合，渦糸は互いにおよそ 0.2 mm 離れており，よって，速度分布は実質上均質である．

1 つの渦糸のエネルギーは式 (11.41) から求められる．$a = 4.0\,\text{Å}$，$b = 0.2\,\text{mm}$ そして式 (11.42) を用いると

$$(\text{単位体積あたりの渦糸のエネルギー}) = \rho_0\omega\hbar\log\left(\frac{b}{a}\right) = 14\rho_0\omega\hbar \tag{11.43}$$

となる．単位厚さで半径 R の回転する液体ヘリウムの全ての渦糸のエネルギーは $14\rho_0\omega\hbar\pi R^2$ である．単位厚さで半径 R の回転する剛体の運動エネルギーは $\pi m\rho_0 R^4\omega^2/4$ である．この 2 つのエネルギーの比は，

$$4\frac{\hbar/m}{R^2\omega} \times 14 \cong 10^{-2} \tag{11.44}$$

となる（この 10^{-2} という値は $R = 1\,\mathrm{cm}$ および $\omega = 1\,\mathrm{rad/sec}$ として計算した）．すなわち，実験室程度の巨視的サイズでは渦糸を生成するのに必要なエネルギーは小さい．圧力を取り除いて回転している固体ヘリウムを融解させると，渦糸が生成するが，一様な状態からの角速度の分布の変化は見た目では識別できない程度で，液面は回転放物面に見えるはずだ．

11.9 渦糸を導くある論法

液体ヘリウムが摩擦のない面で上部と下部に分けられているとする．そして上部が速さ V で移動しているとする（図 11.28）．上部では波動関数は因子

$$\exp\left(i\frac{m}{\hbar}\boldsymbol{V}\cdot\sum_i \boldsymbol{R}_i\right)$$

を含んでいる．この分割面を取り除くと，表面自由エネルギーあるいは表面張力が現れる．周期的な点において $\exp[(im/\hbar)\boldsymbol{V}\cdot\boldsymbol{R}] = 1$ となるので，これらの点では表面張力がない．この界面の様子が図 11.29 に描かれている．不

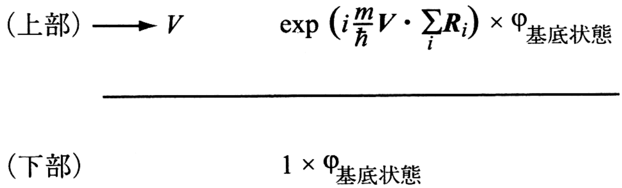


図 11.28　静止した液体ヘリウムに対し，摩擦のない面で仕切られ移動する液体ヘリウム．

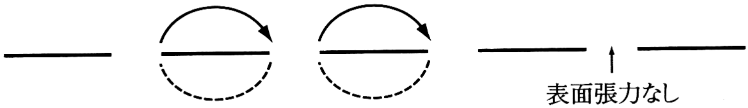


図 11.29　界面上の不連続部分.

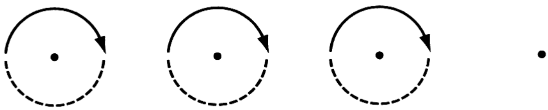


図 11.30　界面上の渦糸.

連続な部分をとり巻くように循環がある．諸君は,「不連続部分の溝穴（横幅のある穴）の最良の幅は何であるか？」と思うかもしれない．しかし，計算の結果によると，不連続部分の形状は溝穴というよりも糸状であり，よって，界面の様子は図 11.30 のようになる．こうして，この論法により，渦糸が存在するという仮説にたどりつく．

液体ヘリウムが管の開口部から静止状態の液体ヘリウムが入った貯蔵タンクへ流れ込むとき何が起こるか考えてみよう．これが渦なし流れであれば図 11.31 のようになる．角の近くで速さが非常に大きくなり，そこでは大きな加速がある．水のような通常の液体が流れ込むときは，もっと複雑な挙動を示す．大ざっぱな見積もりをするために，管は長くて断面が縦に細長い形であるとし，液体ヘリウムは，始めのうちは管と同じ幅と速度を持つ噴流となって流れ出すと仮定しよう．すると，この管の外では図 11.28 とよく似た状況になっていて，上と同じ論法により，図 11.30 または 11.32 に示したような渦糸があると期待される．点線に沿って積分すると，

$$Vl = \oint \boldsymbol{V} \cdot d\boldsymbol{r} = n\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right)$$

となる．ここで，n は長さ l にある渦糸の数である．流線に沿った単位長さあたりの渦糸の数は，

$$\frac{V}{(2\pi\hbar/m)} = \frac{mV}{2\pi\hbar} \tag{11.45}$$

となる．これらの渦糸はエネルギーを持っている． 式 (11.41) から，渦糸の

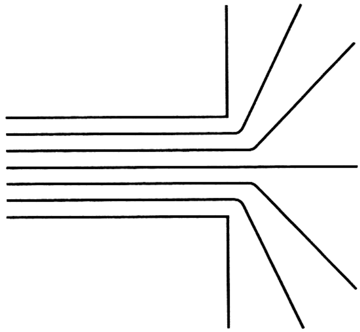


図 11.31 開口部から噴出する渦なし流れ.

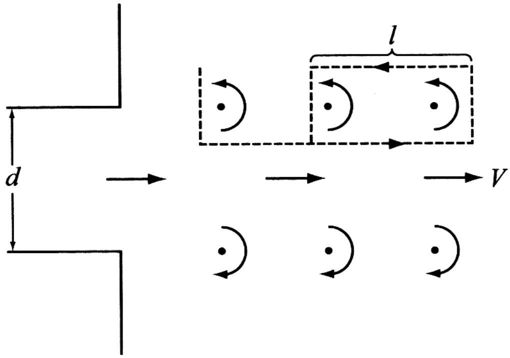


図 11.32 開口部の外の渦糸.

単位長さあたりのエネルギーは,

$$\sim \pi\rho\frac{\hbar^2}{m}\log\left(\frac{d}{a}\right) \tag{11.46}$$

のように書いてもよいだろう. ここで, ρ は液体ヘリウムの密度, d は図 11.32 の噴流の幅, a は原子の間隔で, 11.7 節の最後で述べたように, およそ 4 Å である. 渦糸は渦糸が存在する位置での速さ $V/2$ で移動する. よって, 単位時間に管の縦方向単位幅あたりに生成される渦糸のエネルギーは,

$$2\times\frac{V}{2}\times(\text{式 (11.45)})\times(\text{式 (11.46)})$$

つまり,

$$E_{渦糸} = \frac{V^2 m}{2\pi\hbar}\pi\rho\frac{\hbar^2}{m}\log\left(\frac{d}{a}\right) \tag{11.47}$$

となる．

渦糸が生成されるためには，管の縦方向単位幅あたりの噴流の運動エネルギーが式 (11.47) よりも大きくなければならない．単位時間，管の縦方向単位幅あたりに流れ出す噴流の運動エネルギーは，

$$E_{噴流} = m\frac{\rho V^2}{2}Vd \tag{11.48}$$

となる．臨界速度は，式 (11.47) と (11.48) を等しいとおけば得られる，つまり，

$$v_0 = \frac{\hbar}{dm}\log\left(\frac{d}{a}\right) \tag{11.49}$$

となる．v_0 よりも速ければ，流れに渦糸を生成するのに十分なエネルギーがある．これがどの程度の値か見当をつけるために，$d = 10^{-5}$ cm としてみると $\log(d/a) = 6$ となり，

$$v_0 = 100 \text{ cm/sec} \tag{11.50}$$

を得る．実験値はおよそ 20 cm/sec である．この違いは，ここで用いたモデルが簡単化しすぎていることを示している．

渦糸とロトンの概念の間には関連がある．図 11.32 にある渦糸を出発点として，これは徐々に図 11.33 に示したようなロトンに変化するであろう．渦糸の輪は，より小さい 2 つの渦糸の輪に分割できる．11.5 節で議論したように，ロトンは小さい渦糸の輪であるとみなすこともできる．

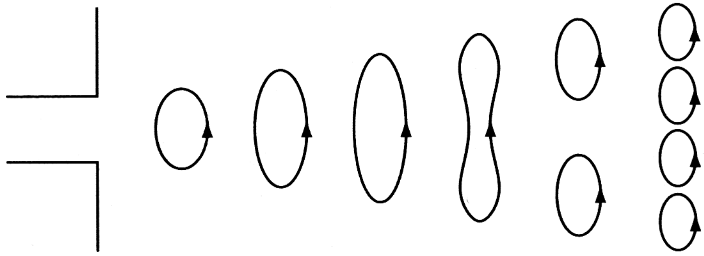


図 11.33　ロトンに変化する渦糸．

渦糸についての実験的検証がある．例えば，W.F. Vinen and H.E. Hall, *Proc. Roy. Soc.* **238**, 204 (1956); **238**, 215 (1956); H.E. Hall, *Proc. Roy. Soc.* **245**, 546 (1958); W.F. Vinen, *Nature* **181**, 1524 (1958).

11.10 液体ヘリウムにおける λ 転移

$E(p)$ 曲線，つまり運動量に対するエネルギーの関数が分かれば，各々の励起が独立であると仮定すると，分配関数や比熱を計算することができる．この計算によって，図 11.34 の実線で描かれた部分については実験と一致する比熱曲線が得られる．

しかし，上記の方法では，励起間の相互作用が考慮されていないため，図 11.34 において点線で示されている転移の存在を説明できない．

転移点近傍の領域では図 11.7 の $E(p)$ 曲線はあまり役に立たない．ここでは，異なる方法を用いて議論を再び始めよう．

経路積分を用いると，

$$e^{-\beta F}=\frac{1}{N!}\sum_P\int\iint_{\substack{x_i(0)=x_i\\x_i(U)=Px_i}}\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left\{\sum_i\frac{m\dot{x}_i^2}{2}+\sum_{i<j}V(x_i-x_j)\right\}du\right)$$
$$\times\,\mathscr{D}x_1\,\mathscr{D}x_2\cdots\mathscr{D}x_N\,dx_1\,dx_2\cdots dx_N \quad (11.51)$$

となる．4.1 節で結論したように，十分高温では恒等置換のみが重要であり，

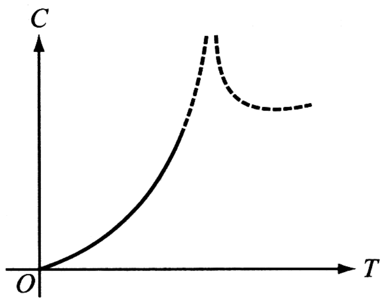


図 11.34 液体ヘリウムの比熱．実線で示された部分では実験と理論が一致する．

その結果，近似的にヘリウムに対する古典論的分配関数が得られる．この場合の「十分高温」とは $(1/\hbar)\int_0^U(m\dot{x}^2/2)du$ が $x(0)$ =(ある原子の位置)，$x(U)$ =(他の原子の位置) に対して十分大きいことを意味している．d を平均の原子間距離とすると，$\dot{x}$ は平均で d/U であり，$(1/\hbar)\int_0^U(m\dot{x}^2/2)du$ はおよそ $mkTd^2/2\hbar^2$ 程度である．$T \gg 2\,\mathrm{K}$ に対して

$$\exp\left[\frac{mkTd^2}{2\hbar^2}\right] \gg 1$$

となり，式 (11.51) では置換は重要になりえない．低温（大きい U）では，置換は重要である．さらに，重要な経路に対して $V[x_i(u)-x_j(u)]$ が u に依存しないという近似は，U が小さく，よって $x(u) \approx x(0)$ が経路積分に対し相当な寄与をするときのみ正しい．低温においては，$\dot{x}(u)^2$ を大きな値にすることなく，大幅に $x(u)$ を変化させることができるので，$V(x_i-x_j)$ は経路上で変化することができる．

λ 転移を計算するためには，低温で何が起こるか考えねばならない．積分の各々の経路は，液体を構成する粒子各々が，ある場所から他の場所へ運動するとみなすことで視覚化できる．“u” を時間と考え，$x_i(u)$ を i 番目の粒子の「時刻」u での位置とする．もし，この運動で $\dot{x}_i(u)$ が大きくなりすぎたり，V が大きくなりすぎると，その経路の寄与は小さい．$V(x_i(u)-x_j(u))$ は,「時刻」u で粒子 i と j が近づくと大きくなる．いうまでもないが，$x_i(u)$ が実際のある時刻 u での現実の原子の位置であると主張しているわけではない．しかし，上述のように考えることによって，物理的な直感をうまく働かせることができる．

位置 A を占めていた粒子を B に移動させ, 同時に位置 B の粒子を第 3 の位置に移動させる置換を考える(図 11.35)．ここで, A による $(1/\hbar)\sum\int(m\dot{x}^2/2)\,du$ への寄与を考えたい．

粒子 A が位置 B に移動するとき，例えば粒子 C を何らかの方法で通り抜けるのを避けねばならない．時間 U の間に位置 B に到達するためには，粒子 A は距離を稼ぐために十分速く移動せねばならない．粒子 A の x は大きいため，速度の増加によって積分の値は大きくなり，迂回して C を避けている時間はない．その代わりに，C を押しのけて進む．A から B までの距離を

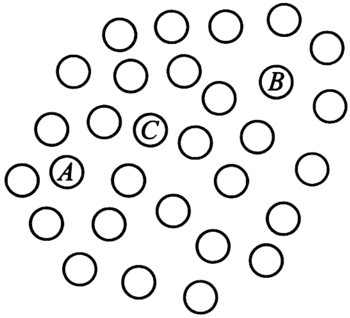


図 11.35　位置 A を占めていた粒子は B に移動し，同時に，位置 B の粒子はどこか他の場所へ移動する．

いま r として，押しのける必要のある粒子が n 個あるとしよう．n は，d を原子間隔であるとすると，r/d 程度である．経路に沿って存在する各々の粒子は，粒子 A に近づきすぎるのを避けるため，d' 程度移動せねばならない．粒子 A は粒子 C に u/n 程度の時間近づくので，粒子 C は速さ $d'/(u/n)$ でこの時間の間移動し，

$$\frac{m}{2\hbar}\left(\frac{d'}{u/n}\right)^2\frac{u}{n} = \frac{md'^2n}{2\hbar u} \quad \text{だけ} \quad \frac{1}{\hbar}\int_0^u \sum_i \frac{m\dot{x}_i^2}{2}\,du$$

の寄与をする．よって，n 個の粒子は，

$$\frac{md'^2n^2}{2\hbar u} = \frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{d'}{d}\right)^2\frac{r^2}{\beta}$$

だけの寄与を与える．粒子 A 自身は $mr^2/2\hbar^2\beta$ だけ寄与する．よってこのポテンシャルの効果で，$\gamma = 1 + (d'/d)^2$ とすると，$e^{-mr^2/2\hbar^2\beta}$ が $e^{-\gamma mr^2/2\hbar^2\beta}$ におきかわる．

γ があたかも r や β に依存しないとして，今後も議論を進めるが，上の推論は，この仮定がそれほど悪くないことを示している．しかし，距離が d 程度の移動に対しては，他の原子の調整はあまり必要でなさそうだから，γ は r が小さいときは小さくなりそうだということは忘れないように．また，非常に高速なら，素早く調整をするよりは，むしろ比較的高いポテンシャルを越えていくであろう．よって，やはり γ は小さくなるであろう．しかし，こ

のような詳細はここでは無視することにしよう．

有効質量 m' を

$$m' = \gamma m$$

と定義すると便利で，そうすると $e^{-(m'/2\hbar^2\beta)r^2}$ と書ける．よって，液体状態では，少なくとも経路積分に関しては，その粒子は質量 m' の理想気体の粒子[16]のような振る舞いをする．

ここで粒子間の相互作用は「ポテンシャル」というよりは「運動的」であるという重要な結論に到達した．運動的な相互作用は r^2/β で変化するが（高いポテンシャルを回避しない経路について，ポテンシャルの寄与を見積もると分かるように）ポテンシャルは $r\beta$ で変化する．

よって低温における分配関数は，

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!}\sum_P \int \left(\frac{m'}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \exp\left(-\frac{m'}{2\hbar^2\beta}\sum_i (\boldsymbol{R}_i - P\boldsymbol{R}_i)^2\right) \times \rho(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \ldots, \boldsymbol{R}_N)\, d^3\boldsymbol{R}_1\, d^3\boldsymbol{R}_2 \cdots \quad (11.52)$$

のような形をしている．最後の項は始状態の配置でのポテンシャルエネルギーの寄与である．経路積分の中の有効質量の変化が積分の規格化に関してどのような変化を与えるのか自明でないので，因子 $(m'/2\pi\hbar^2\beta)^{3N/2}$ がつく理由は自明ではない．完全を期するなら，代わりに $K_\beta(m'/2\pi\hbar^2\beta)^{3N/2}$ と書かなくてはならない．簡単のために，ここでは K_β には注意をはらわない．因子 ρ は始状態の配置（終状態の配置に等しい）に重なった原子がある場合は明らかに小さい．例えば，（“b”をおおよそ 2.6 Å として）どれか 2 つの $\boldsymbol{R}$ が b よりも小さいとき $\rho = 0$ とし，それ以外のとき $\rho = 1$ としても，定性的に正しい結果が得られると期待できる．

粒子の間の置換は，矢印のついた多角形で視覚化できる．図 11.36 に示されている例では，いくつかの長さ 1 の巡回置換（粒子は置換されない），長さ 2 の巡回置換 1 個，長さ 3 の巡回置換 2 個からなっている．よって，式 (11.52) の和 $\sum_P$ は全ての可能な多角形のパターンの和である．

16 ［原注］上記の結果はボース粒子にのみ適用できる．フェルミ粒子は異なった振る舞いをする．

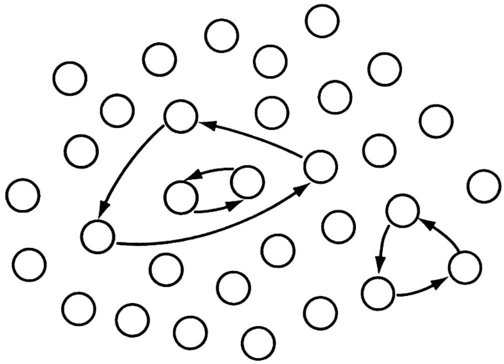


図 11.36　粒子の間の置換．長さ 2 の巡回置換が 1 個，長さ 3 の巡回置換が 2 個示されている．

転移点に近い温度で，式 (11.52) を見積もる方法をこれから説明しよう[17]．そのような温度では平均の原子間距離 d よりも長い（多角形の）辺は重要でない．したがって，計算に寄与する全ての多角形の辺は d 程度の長さであると仮定してよいであろう．

与えられた配置 $(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \ldots, \boldsymbol{R}_N)$ に対し，考慮する置換を $\boldsymbol{R}_i$ と $P\boldsymbol{R}_i$ が近いような置換に制限して考えよう．式 (11.52) の積分への寄与を大きくするように，ρ によって原子はおおよそ均等に分布するするよう拘束されている．和

$$\sum_P \exp\left[-\frac{m'}{2\hbar^2\beta}\sum_i(\boldsymbol{R}_i - P\boldsymbol{R}_i)^2\right]$$

について考えよう．$\boldsymbol{R}_i$ の大きな移動で一様な分布を保つものは，実効的には原子の置換であり，よって $\boldsymbol{R}_i$ の小さな移動を除いて上式の和は変化しない．原子の置換ではない，より小さな $\boldsymbol{R}_i$ の移動は $\boldsymbol{R}_i - P\boldsymbol{R}_i$ を平均原子間距離 d におきかえることによって考慮することができる．したがって，全ての一様な原子の分布に対して，

$$\sum_P \exp\left[-\frac{m'}{2\hbar^2\beta}\sum_i(\boldsymbol{R}_i - P\boldsymbol{R}_i)^2\right]$$

17　［原注］もっと完全な議論については，R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **91**, 1291 (1953) を見よ．

を

$$\sum_P{}' \exp\left(-\frac{m'd^2n(P)}{2\hbar^2\beta}\right)$$

におきかえることができる．ここで，$\sum'_P$ はある固定された格子の置換のうち，対応する多角形が近接する原子同士を結びつけるものからなる置換についての和であり，$n(P)$ は P で定義される多角形の集合の辺の総数である．式 (11.52) の積分から上述の和をとり出すことができて，

$$e^{-\beta F} = (\text{定数}) \times \left(\frac{m'}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \times \sum_P{}' e^{-m'd^2n(P)/2\hbar^2\beta}$$

と書ける．この式で難しいところは和の計算である．そこで右辺の最初の 2 つの項は無視することにして，$y = e^{-m'd^2/2\hbar^2\beta}$ とおく．つまり，計算しなければならないのは，

$$e^{-\beta F} = \sum_P{}' y^{n(P)}$$

である．結局，次のような問題を解く必要がある．ある格子上の格子点に対して，隣接するもの同士を線で結んで多角形を作る．このとき，各々の辺にエネルギー $(m'd^2/2\hbar^2)$ が対応している．この系の自由エネルギーを求めたい．ここで，n_s を辺が s 個ある多角形とし，$C(n_1, n_2, \ldots)$ を辺が s 個の多角形が n_s 個あるときの置換の数とする．そうすると，

$$e^{-\beta F} = \sum_{n_1 n_2 \ldots}{}' C(n_1, n_2, \ldots) y^{[\sum_{s=2}^{\infty} sn_s]}$$

となる．この和は，

$$\sum_{s=1}^{\infty} sn_s = N = (\text{原子数})$$

で制限されている．この和に関する制限は，N を変化させると同時に，各々の原子に重み因子 τ を与えるという，いつもの方法（第 1 章では，"τ" は $e^{\beta\mu}$ であった）を用いてとり除くことができる．そうすると，

$$\begin{aligned} Q = e^{-\beta g} &= \sum_{n_1 n_2 \ldots} C(n_1, n_2, \ldots) y^{[\sum_{s=2}^{\infty} sn_s]} \tau^{[\sum_{s=2}^{\infty} sn_s]} \tau^{n_1} \\ &= \sum_N \tau^N e^{-\beta F_N} \end{aligned} \tag{11.53}$$

となり，式 (11.53) より，N の期待値が

$$\langle N \rangle = \tau \frac{d \log Q}{d\tau} = -\tau\beta \frac{dg}{d\tau} \tag{11.54}$$

となるのが容易に分かる．式 (11.53) を計算するためには，$C(n_1, n_2, \dots)$ を近似する方法を見つける必要がある．ここでは，近似として C を

$$C(n_1, n_2, \dots) = \prod_s \frac{R_s^{n_s}}{n_s!}$$

と書くことにする．ここで R_s は，$\langle N \rangle$ 個の点を持つ格子上で，s 個の頂点を持つ（全ての辺が隣接する点を結ぶ線である）多角形を描く方法の数である．この近似は次のような仮定に基づいている．

(a) s 個の辺を持つ多角形を描く方法の数は，すでに描かれている多角形に大ざっぱには依存しない．多角形同士の利用できる原子をめぐっての奪い合いの効果は "τ" で考慮されている．

(b) もし，多角形同士が重なることを許すのであれば，誤差はあまり大きくない．

(c) n_s が十分小さくて，ランダムに与えられた s 個の辺を持つ多角形が互いに重なり合うことはおそらくない．

すると，n_s 個の長さ s の多角形を選ぶ方法の数は $R_s^{n_s}/n_s!$ となる．仮定 (a) より，辺が s 個ある n_s 個の多角形の集合を選ぶ全ての方法の数は，

$$\prod_s \frac{R_s^{n_s}}{n_s!}$$

となる．式 (11.53) は，

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{n_1 n_2 \dots} \tau^{n_1} \frac{R_1^{n_1}}{n_1!} \prod_{s=2}^{\infty} \frac{R_s^{n_s}}{n_s!} (y\tau)^{s n_s} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{(R_1\tau)^{n_1}}{n_1!} \prod_{s=2}^{\infty} \sum_{n_s=0}^{\infty} \frac{[R_s (y\tau)^s]^{n_s}}{n_s!} \\ &= \exp[R_1\tau] \exp\left[\sum_{s=2}^{\infty} R_s (y\tau)^s\right] \end{aligned}$$

あるいは，

$$g = -kT\left[R_1\tau + \sum_{s=2}^{\infty} R_s (y\tau)^s\right] \tag{11.55a}$$

となる．τ は，

$$\langle N\rangle = R_1\tau + \sum_{s=2}^{\infty} sR_s(y\tau)^s \tag{11.56a}$$

となるように選ぶ．

次は R_s を求めねばならない．$s=1$ のとき R_1 を求めたいなら，これは $\langle N\rangle$ 個の点から 1 つを選ぶ方法なので，$R_1 = \langle N\rangle$ となる．これ以降，$\langle N\rangle \equiv N$ とする．一般的に R_s を求めるには，h_s を特定の原子を出発点として描くことのできる s 個の辺を持つ多角形の数であるとする．そうすると，任意の原子を出発点として描くことのできる s 個の辺を持つ多角形の数は Nh_s となりそうだが，この場合，同一の多角形を s 回重複して数えている．よって，$R_s = Nh_s/s$ となる．境界付近で生ずる煩雑さを避けるため，系が周期境界条件を満たしていると簡単に考えることにする．つまり，2 次元だとすれば，系のトポロジーはトーラスになる．式 (11.55a) と (11.56a) で小さい s が和にあまり寄与しない温度領域にあるとして，かなり大きい s に対して h_s を近似する．l を各格子点での最近接点の数とする．格子での酔歩 (random walk) の問題を考える．ある原子から出発して s 歩進むとすると，l^s 通りの等しい確率の酔歩がある．h_s では，これらの歩き方のうち，最後には出発点に戻ってくるもののみを考えたい．最後に出発点に戻ってくる歩き方の割合は，その中で酔歩が終わる見込みが高い領域の体積の逆数に比例する．酔歩の出発点からの平均的な距離は $d\sqrt{s}$ 程度であるので（d は 1 歩分の距離），酔歩が終わる領域の平均的な体積は $s^{3/2}$ に比例する．よって h_s は大きな s に対して $l^s/s^{3/2}$ に比例する（比例係数は s には依存しない）．式 (11.55a) と (11.56a) は，

$$g = -NkT\left[\tau + c\sum_{s=2}^{\infty}\frac{(\tau yl)^s}{s^{5/2}}\right], \tag{11.55b}$$

$$1 = \tau + c\sum_{s=2}^{\infty}\frac{(\tau yl)^s}{s^{3/2}} \tag{11.56b}$$

となる．ここで c は比例係数である．非常に大きい s に対して，上の h_s の結果は正しくない．もしも，系全体と同程度の体積が 1 つの移動経路で覆い尽くされるときは，$h_s = l^s/N$ となる．ここで，$1/N$ は酔歩が出発点で（ある

いは他の特定の点で）終わる確率である．そうすると，中程度あるいは大きい s に対して，より現実的な h_s は，

$$h_s \approx \left(\frac{c}{s^{3/2}} + \frac{1}{N}\right) l^s$$

であろう．ともかく，式 (11.55a) と (11.56a) の和は $\tau y l < 1$ で収束し，$\tau y l > 1$ で発散する．適度に高い温度で y は小さくなり，この和は収束する．また，そのような温度では，多角形はそれほど多くならないので，仮定 (a), (b), (c) はそれほど非現実的ではない．よって，ここでの結果は λ 点以上では定性的に正しいと期待される．式 (11.55b) と (11.56b) はボース気体の結果に似ており（1.8 節），温度の低下に対し比熱の上昇をもたらす．比熱曲線の形状を図 11.37 に示した．

よって，ここでの議論（おそらく $T > T_\lambda$ ではよいと思われる）は，T が高温側から T_λ に近づくとなぜ C が増すかを説明する．この理論的取り扱いでは，おそらく式 (11.52) と (11.55a) の間で行った近似のせいで，図 11.34 に示されたような不連続性を導くことはできない．つまり，式 (11.52) の ρ によって引き起こされる液体ヘリウムの体積変化が比熱の不連続性の原因であると予測する．菊池らは，式 (11.52) を出発点とする，より正確な計算によって不連続性が導けることを示唆する論文を書いている[18]．

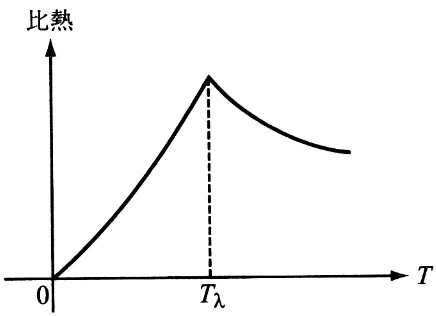


図 11.37　λ 点付近の比熱

[18]〔原注〕R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **96**, 563 (1954); R. Kikuchi, H.H. Denman and C.L. Schreiber, *Phys. Rev.* **119**, 1823 (1960).

練習問題　ここでの多角形の計算は第 5 章のオンサーガーの問題とどう違うか？

監訳者あとがき

本書の著者は，あまりにも著名なので，改めて紹介する必要もなかろう．量子力学における経路積分の方法，量子多体問題の摂動展開におけるファインマン・ダイアグラム法など，量子多体問題を扱う極めて有効な手法の開発により，超伝導，超流動など，量子多体系に固有な特色ある現象の解明に尽くした業績は枚挙にいとまがない．

しかし，著者自身が述べているように，著者が最も力を入れたのは，物理教育であり，なかでもカリフォルニア工科大学で行われたファインマン・レクチャーズとそれをベースに執筆されたファインマン物理学シリーズは有名である．本書は，ヒューズ・リサーチ・ラボラトリーズ後援のもとに行われた一連の講義をもとにしており，著者が最も主要な貢献をした量子多体問題の解析手法とその凝縮系における各種問題 —— スピン波，ポーラロン，金属電子ガス，超伝導，超流動 —— への応用を扱っている．主として学部学生対象の講義をもとにしたファインマン物理学シリーズに比べれば，内容的にはかなり高度なものとなっているが，量子統計力学の基礎から始まって，経路積分やファインマン・ダイアグラムの手法が丁寧に説明されており，上記具体的問題への応用を通じてその手法の有効性が分かりやすく解説されている．その意味で，本書を精読することによって，ファインマンの統計物理学に対する考え方が明快に理解できる．

本書が執筆されたのは，1972 年で今から 37 年も前のことであるが，本書のもとになった講義が行われた 1961 年当時は，今日のようなスーパー・コンピュータを駆使したシミュレーション研究は未だ行われていなかった．一方，

実験的には，量子多体系に固有の数々の神秘的な現象が見出されてきており，いかにして，それらの現象の本質を量子統計力学によって理論的に解明して行くかが焦眉の課題であった．著者は，その最先端に挑み，卓越した物理的洞察とユニークな手法によって，数々の重要な貢献を行ったことが，本書を読むことによって理解できよう．これらは，コンピュータ・シミュレーションが全面展開している今日でも，凝縮系など量子多体系の物理を研究する上での原点であるといえよう．その意味で，今日凝縮系物理の最先端に挑んでいる，またはこれから挑もうとしている若い研究者達にとって，本書は優れた，ある意味で座右におく導入書として相応しいものであるといえよう．

本書を読むに当って必要な基礎知識は，大学学部で学ぶ量子力学，熱・統計力学，電磁気学，物理数学である．最後の超流動では，流体力学の基礎知識も必要になる．本書は，最初の導入部分と生成消滅演算子を扱った6章は，学部4年生のゼミ用テキストとしても利用可能であるが，大体において大学院修士過程の講義またはゼミ用のテキストとして使用されるのが適当であろう．

本書の翻訳を担当した田中新氏，佐藤仁氏は，いずれも凝縮系物理学の第一線にいる研究者であると同時に，広島大学において学部及び大学院の講義ゼミを担当し，特に田中氏は，理論系研究室の学部4年のゼミで本書を採用しているという実績がある．翻訳に当っては，佐藤氏が1章，2章，6章，8章，10章を担当し，残りの3章，4章，5章，7章，9章，11章を田中氏が担当した．翻訳に当り，30年以上前に出版された本書以後の研究の進展によって付け加えるべき点や，今日広く使われている凝縮系物理に関する専門書文献などとの対応などについて，随所に訳注をそえた．その上で，全体にわたって西川が見直しを行った．

本書の出版に当っては，シュプリンガー・ジャパンのスタッフをはじめ，多くの方々に大変辛抱強く対応して頂いた．ご協力頂いた皆様に深く感謝の意を表したい．

2009年6月
西川　恭治

索　引

●さ行

●た行

【著者】
リチャード・P・ファインマン（Richard P. Feynman）
1918年ニューヨーク生まれ．マサチューセッツ工科大学卒業（1939）後，プリンストン大学で助手となり（1940-1941），博士号を取得（1942）．コーネル大学教授（1945-1950），カリフォルニア工科大学教授（1950-1959）を歴任．1959年よりカリフォルニア工科大学リチャード・チェイス・トールマン教授職．1965年に量子電気力学の業績で，朝永振一郎，J. シュウィンガーとともにノーベル物理学賞を受賞．1985年仁科記念講演会に招聘され来日している．1988年歿．

【監訳者】
西川　恭治（にしかわ　きょうじ）
広島大学名誉教授，広島大学学術顧問，核融合科学研究所顧問

【訳者】
田中　新（たなか　あらた）
広島大学大学院先端物質科学研究科助教
佐藤　仁（さとう　ひとし）
広島大学放射光科学研究センター准教授

ファインマン統計力学

平成24年1月20日　発　　行
平成24年11月30日　第3刷発行

監訳者　西　川　恭　治

訳　者　田　中　　新
　　　　佐　藤　　仁

編　集　シュプリンガー・ジャパン株式会社

発行者　池　田　和　博

発行所　丸善出版株式会社
〒101-0051 東京都千代田区神田神保町二丁目17番
編集：電話(03)3512-3263／FAX(03)3512-3272
営業：電話(03)3512-3256／FAX(03)3512-3270
http://pub.maruzen.co.jp/

印刷・日経印刷株式会社／製本・株式会社 松岳社

ISBN 978-4-621-06150-3　C3042　Printed in Japan

本書は，2009年10月にシュプリンガー・ジャパン株式会社より出版された同名書籍を再出版したものです。